NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE A. BÉHAL



PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE A. BÉHAL

Presque tous les travaux que j'ai entrepris sont du domaine de la chimie organique. La plupart d'entre eux représentent plusieurs années de recherches et constituent un ensemble important. Je les exposerai par ordre de date en indiquant les idées théoriques qui m'ont guidé dans leur élaboration.

ÉTUDE

DES CARBURES ACÉTYLÉNIQUES

NOUVEAU RÉACTIF DES CARBURES ACÉTYLÉNIQUES, NITRATE D'ARGENT EN SOLUTION ALCOOLIQUE. — HYDRATATION DE L'ŒNANTHYLIDÈNE, NOUVELLE ACÉTONE, L'HEPTANONE 2 ; SON OXYDATION, SA CONSTITUTION. — NOUVEAU CARBURE ACÉTYLÉNIQUE, LE CAPRYLIDÈNE (OCTINE 1) ; SON HYDRATATION. — CONSTITUTION DE L'ALDÉHYDE CAPRYLIQUE, SON OXIME. — PRÉPARATION DE L'IODURE D'ALLYLE, FORMATION D'ALCOOL ALLYLIQUE. — HYDRATATION DU DIALLYLE, FORMATION DE PSEUDOXYDE D'HEXYLÈNE, DE DÉRIVÉS SULFONÉS. — NOUVEAU CARBURE ACÉTYLÉNIQUE SUBSTITUÉ, L'ÉTHYLPROPYLACÉTYLÈNE, SON HYDRATATION. — ISOMÉRIE DU CAPRYLIDÈNE DU CAPRYLÈNE AVEC LE CAPRYLIDÈNE DE L'ALDÉHYDE CAPRYLIQUE. — SUR L'ALLÈNE. — ISOPROPYLACÉTYLÈNE, SON HYDRATATION. — HYDRATATION DU TOLANE, OBTENTION DE DÉSOXYBENZOÏNE. — TRANSFORMATION DE L'ŒNANTHYLIDÈNE ET DU CAPRYLIDÈNE, CARBURES ACÉTYLÉNIQUES VRAIS, EN CARBURES ACÉTYLÉNIQUES SUBSTITUÉS SOUS L'INFLUENCE DE LA POTASSE ALCOOLIQUE. — TRANSFORMATION DU CAPRYLIDÈNE BISUBSTITUÉ EN CARBURE ACÉTYLÉNIQUE VRAI SOUS L'INFLUENCE DU SODIUM. — HYDRATATION DU MÉTHYLAMYLACÉTYLÈNE, NOUVELLE ACÉTONE. — TRANSFORMATION DE L'ŒNANTHYLÈNE CHLORÉ EN HEPTANAL ET HEPTANONE 2. — FIXATION DES ACIDES GRAS SUR LES CARBURES ÉTHYLÉNIQUES. — FIXATION DES ACIDES GRAS SUR LES CARBURES ACÉTYLÉNIQUES.

Lorsque j'ai commencé cette étude en 1883, on rangeait parmi les carbures acétyléniques les corps les plus divers : l'acétylène, le crotonylène, le diallyle, etc. Je me suis proposé

d'établir une classification méthodique de ces différents corps, basée sur leurs réactions chimiques. J'ai utilisé, dans ce but, l'action de l'acide sulfurique et de certains sels métalliques, et je suis arrivé ainsi à les diviser en quatre classes.

1° *Carbures acétyléniques vrais.* — M. Berthelot a montré que l'acétylène donne, avec le chlorure cuivreux ammoniacal, une combinaison métallique rouge. D'autre part, Friedel a émis l'idée que les carbures acétyléniques monosubstitués, répondant à la formule $R-C\equiv CH$, devaient la propriété de donner des combinaisons métalliques à l'acidité de l'atome d'hydrogène fixé sur la fonction acétylénique $\equiv CH$. Enfin, Kutscheroff a observé que les carbures acétyléniques se combinent aux sels mercuriques (chlorure, bromure, sulfate, acétate) et que ces combinaisons, chauffées avec de l'eau, engendrent, par hydratation, des cétones.

Les réactifs précédents n'étant pas d'une sensibilité très grande, j'ai songé à utiliser le nitrate d'argent en solution dans l'alcool. J'ai reconnu ainsi que les carbures acétyléniques vrais précipitent ce réactif en déplaçant l'acide azotique du nitrate d'argent, ce qui vérifie l'idée émise par Friedel. De plus, le sel argentique ainsi formé $R-C\equiv C-Ag$ s'unit à une molécule de nitrate d'argent pour donner un dérivé de la forme $R-C\equiv CAg, AzO^3Ag$: cette réaction a été utilisée depuis par M. Griner, dans son travail sur la dipropargyle, et par M. Leroy dans ses études sur la naphtylacétylène.

Le nitrate d'argent en solution alcoolique est le réactif le plus sensible des carbures acétyléniques, surtout si l'on s'adresse aux termes élevés. Cela se conçoit facilement; en effet, le réactif et le carbure sont solubles dans l'alcool, condition éminemment propre à favoriser la réaction ; en outre, le carbure réagit sur deux molécules de nitrate d'argent, dont l'une est simplement fixée par addition. La sensibilité de la méthode est donc

plus que doublée. On retrouve facilement avec ce réactif l'acétylène dans le gaz de l'éclairage; en une ou deux minutes, un courant de gaz lavé dans la soude fournit un précipité blanc; cependant, le gaz d'éclairage ne renferme que 0,06 °/₀ d'acétylène.

J'avais donc entre les mains un réactif sûr, permettant de caractériser les carbures acétyléniques vrais.

J'ai ensuite hydraté ces carbures par l'intermédiaire de l'acide sulfurique; cette méthode avait été indiquée par M. Berthelot, à propos de l'acétylène; je l'ai étudiée dans la série et j'ai montré que les carbures acétyléniques vrais donnent toujours naissance à des méthylcétones :

$$R-C\equiv CH+H^2O \;=\; R-CO-CH^3.$$

En un mot, l'oxygène se fixe sur l'atome de carbone non hydrogéné. Comment se produit cette réaction? Y a-t-il scission de la molécule de l'eau en oxygène et hydrogène? et l'hydratation de ces carbures est-elle différente de celle des carbures éthyléniques?

M. Berthelot a montré que l'acide sulfurique réagit sur les carbures éthyléniques (éthylène, propylène) avec formation d'acides sulfoviniques.

Ceux-ci sont de véritables éthers sulfuriques répondant à la constitution suivante :

$$\begin{array}{l} R-CH-CH^3 \\ \quad\;\;| \\ \quad\;\; O-SO^3H. \end{array}$$

L'eau, se comportant comme agent de saponification, les décompose en acide sulfurique et alcools correspondant aux carbures éthyléniques employés :

$$\begin{array}{l} R-CH-CH^3+H^2O \\ \quad\;\;| \\ \quad\;\; OSO^3H. \end{array} \;=\; \begin{array}{l} SO^4H^2+R-CH-CH^3. \\ \qquad\qquad\quad\;\;| \\ \qquad\qquad\quad\;\; OH. \end{array}$$

Acide sulfovinique. Alcool secondaire.

L'eau s'est donc scindée en OH et H. Se scinde-t-elle autrement dans l'hydratation des carbures acétyléniques? J'ai essayé de répondre à cette question. Pour cela, il fallait montrer que, conformément aux vues de M. Berthelot, il se forme un alcool vinylique :

$$R - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}} = CH^2.$$

capable de se transformer en cétone isomère :

$$R - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}} = CH^2 \quad = \quad R - \underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}} - CH^3.$$

Alcool vinylique. Cétone.

A priori, rien ne fait prévoir qu'un tel alcool soit instable ; on connaît, en effet, les éthers chlorhydriques, bromhydriques, iodhydriques de ces alcools : ce sont les dérivés monohalogenés de la fonction carbure éthylénique. Par exemple, l'éther bromhydrique d'un de ces alcools sera :

$$R - CH = CHBr.$$

J'ai cherché si l'on ne pouvait pas préparer les éthers sels organiques de ces alcools et j'ai trouvé que l'œnanthylène chloré $C^5H^{11} - CH = CHCl$, réagit vers 100° sur l'acétate d'argent pour donner un éther acétique :

$$C^5H^{11} - CH = CH - O^2C^2H^3.$$

Ethanoate d'heptényle.

Mais celui-ci est très instable et, sous l'influence de l'eau, donne l'heptanal. Il y a eu, par saponification, formation d'acide acétique et d'un alcool vinylique qui s'est transformé en aldéhyde isomère :

$$C^5H^{11} - CH = CH - O^2C^2H^3 + H^2O \quad = \quad C^5H^{11} - CH = \overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}H} + C^2H^4O^2.$$

Ethanoate d'heptényle. Hepténol.

$$C^5H^{11} - CH = CHOH = C^5H^{11} - CH^2 - CHO.$$

Hepténol. Heptanal.

II

La fonction alcool éthylénique est donc instable ; et l'on voit que, créée sur un atome de carbone secondaire, elle se transformera, par un mécanisme identique au précédent, en fonction cétonique :

$$\underset{\text{OH}}{R - C} = CH^2 = R - CO - CH^3.$$

Alcool vinylique. Cétone.

J'ai d'ailleurs observé un fait intéressant dans l'action de l'acétate d'argent sur l'œnanthylène chloré : si l'on opère à température élevée, on obtient, non plus une aldéhyde, mais une acétone.

La seule explication plausible qu'on puisse donner de ce fait est la suivante : l'acétate d'argent, enlevant une molécule d'acide chlorhydrique à l'œnanthylène chloré, donne naissance à un carbure acétylénique :

$$C^5H^{11} - CH = CHCl + C^2H^3O^2Ag = AgCl + C^2H^4O^2 + C^5H^{11} - C \equiv CH.$$

Œnanthylène chloré. Acétate d'argent. Heptine.

Celui-ci, fixant une molécule d'acide acétique, fournit l'éther acétique d'un alcool vinylique :

$$C^5H^{11} - C \equiv CH + CH^3 - CO^2H = C^5H^{11} - \underset{O^2C - CH^3}{C} = CH^2.$$

Heptine. Acide acétique. Acétate d'hepténylc.

éther instable, que l'eau dédouble en acide acétique et alcool vinylique correspondant. Cet alcool se transforme enfin en méthylcétone isomère. Cette explication a été vérifiée expérimentalement. J'en ai effectué le travail en collaboration avec M. Desgrez et je l'exposerai plus loin.

Ainsi donc, qu'il s'agisse des carbures éthyléniques ou acétyléniques, l'hydratation s'effectue par le même processus; mais, tandis que les alcools saturés sont stables, ceux dont l'oxhydryle est fixé sur une liaison éthylénique se transforment en aldéhydes ou en cétones, suivant la position de cet oxhydryle.

2° *Carbures acétyléniques bi-substitués.* — J'ai montré que, dans l'hydratation des carbures acétyléniques bi-substitués dissymétriques, $R-C\equiv C-R'$, on obtient les deux cétones isomériques :

$$R-CO-CH^2-R' \quad \text{et} \quad R-CH^2-CO-R'.$$

Bien plus, j'ai pu doser dans certains cas les deux cétones en extrayant l'une d'elles du mélange, au moyen du bisulfite de sodium.

Ainsi, j'ai montré que l'hydratation du pentylméthylacétylène $C^5H^{11}-C\equiv C-CH^3$ donne à peu près des poids égaux des deux cétones isomériques $C^5H^{11}-CO-CH^2-CH^3$ et $C^5H^{11}-CH^2-CO-CH^3$. Cette dernière seule se combine au bisulfite de sodium.

Les travaux de Favorsky ont prouvé que, vers 150°, sous l'influence de la soude ou de la potasse en solution dans l'alcool, les carbures acétyléniques vrais se transforment en carbures acétyléniques bi-substitués : j'ai vérifié ce fait sur un certain nombre de carbures.

Ce même chimiste a également découvert que le sodium fournit une réaction inverse de la précédente, c'est-à-dire transforme à 130°, les carbures bi-substitués en carbures acétyléniques vrais. J'ai cherché à élucider le mécanisme de cette réaction et j'ai montré expérimentalement que la formation du carbure acétylénique précède celle du dérivé sodé.

Si nous prenons l'octine 2, $C^5H^{11}-C\equiv C-CH^3$, nous trouvons que le sodium le transforme en octine 1, $C^5H^{11}-CH^2-C\equiv CH$.

Pour expliquer cette réaction, on peut supposer que le sodium attaque le groupe CH^3 en dégageant de l'hydrogène, et que le dérivé sodé se transforme ensuite en carbure acétylénique sodé, ou bien que le sodium n'entre pas dans la réaction et agit par sa seule présence. C'est cette seconde hypothèse qui est exacte; en effet, si le sodium réagissait tout d'abord sur le carbure, on ne devrait obtenir dans cette réaction que le dérivé sodé du carbure acétylénique :

$$C^5H^{11} - CH^2 - C \equiv C - Na,$$

qui n'est pas volatil.

Le produit de la réaction, soumis à la distillation, ne fournirait pas de carbure acétylénique vrai ; celui-ci ne devant prendre naissance, dans ce cas, que par action de l'eau. Or, on peut séparer du produit brut, par simple distillation, une quantité notable du carbure acétylénique vrai $C^5H^{11} - CH^2 - C \equiv CH$. Celui-ci prend donc d'abord naissance, et ce n'est qu'ultérieurement que se forme, avec dégagement d'hydrogène, le dérivé sodé correspondant. On peut en déduire que le sodium n'intervient dans la réaction que par sa présence. C'est une explication peu satisfaisante; mais les faits ne permettent pas, à l'heure actuelle, de formuler une autre conclusion.

A ce travail se rattache l'établissement de la constitution de l'aldéhyde caprylique. J'ai montré par la synthèse, aussi bien que par l'analyse, que ce corps n'est pas une aldéhyde, mais bien une cétone méthylée répondant à la formule : $C^5H^{11} - CH^2 - CO - CH^3$.

L'oxydation la scinde, en effet, en acide hexylique normal et en acide acétique, et l'on ne peut pas, quelles que soient les précautions employées, obtenir d'acide renfermant le même nombre d'atomes de carbone.

Comme le corps désigné sous le nom d'aldéhyde caprylique se combine au bisulfite de sodium, propriété qui n'appartient qu'aux aldéhydes et aux méthylcétones, on était en droit de

penser que sa constitution était représentée par la formule :

$$C^5H^{11} - CH^2 - CO - CH^3.$$

La synthèse, que j'ai effectuée au moyen du chlorure d'heptoyle normal et du zinc méthyle, a prouvé l'exactitude de cette déduction.

J'ai montré, en même temps, les liens qui rattachent cette cétone à l'alcool caprylique. Le produit d'oxydation de cet alcool fournissant une cétone identique à la précédente, il s'ensuit que l'alcool caprylique est un alcool secondaire de la formule :

$$C^5H^{11} - CH^2 - CHOH - CH^3.$$

3° *Carbures bi-éthyléniques.* — Le nombre de carbures qui faisaient partie de cette série était restreint; on n'en connaissait avec certitude que deux : l'érythrène et le diallyle. C'est surtout ce dernier que j'ai étudié. La matière première pour la préparation de ce corps est l'iodure d'allyle. Celui-ci a été découvert par MM. Berthelot et de Luca, qui l'obtenaient en faisant réagir l'iodure de phosphore sur la glycérine; j'ai apporté à ce procédé une légère modification, qui évite la formation simultanée d'iodure d'isopropyle, fournit une certaine quantité d'alcool allylique et permet d'opérer en grand, tout en donnant un rendement à peu près théorique. Ce procédé à servi depuis à M. Griner pour préparer de grandes quantités d'iodure d'allyle, matière première de sa thèse.

Le diallyle, découvert par MM. Berthelot et de Luca, ne réagit ni sur les réactifs cuprique et argentique, ni sur le bichlorure de mercure en solution aqueuse. Quant à l'hydratation au moyen de l'acide sulfurique, elle avait déjà été faite par Jekyll, qui avait identifié le produit obtenu avec le pseudoxyde d'hexylène de Wurtz. J'ai vérifié les expériences de Jekyll, et j'ai découvert, accessoirement, des acides sulfoconjugués donnant des sels cristallisables.

J'ai étudié l'oxyde d'hexylène ainsi produit, et je lui ai trouvé des propriétés curieuses.

Il ne se combine ni au bisulfite de sodium, ni à l'hydroxylamine, et ne réduit pas le nitrate d'argent ammoniacal.

Il se dissout dans l'acide chlorhydrique avec dégagement de chaleur ; mais l'addition d'alcali suffit à le séparer de cette combinaison. Il ne précipite pas la magnésie du chlorure de magnésium, comme le fait l'oxyde d'éthylène.

J'ai voulu montrer que le corps obtenu dérivait normalement du corps deux fois alcool qui aurait dû se produire.

Le diallyle possédant deux fonctions carbure éthylénique, chacune de celle-ci devait, en effet, s'hydrater isolément, réaction qui conduisait à un glycol :

$$\underset{\text{Diallyle.}}{CH^2{=}CH{-}CH^2{-}CH^2{-}CH{=}CH^2} + 2H^2O = \underset{\text{Hexanediol 1.5}}{CH^3{-}CHOH{-}CH^2{-}CH^2{-}CHOH{-}CH^3}$$

Ce glycol est connu : il a été préparé par Wurtz, en partant du dérivé diiodé correspondant.

J'ai répété cette préparation et j'ai trouvé que, dans les conditions même où il avait dû prendre naissance, lors de l'hydratation du diallyle, c'est-à-dire en milieu sulfurique, il se transformait précisément en l'oxyde que j'avais isolé et dont j'ai donné quelques réactions. Cet oxyde s'écartait de tous les oxydes d'éthylène jusqu'alors connus; il ne régénérait point, par hydratation, le glycol correspondant et ne déplaçait pas la magnésie de ses sels.

J'ai attribué ces propriétés spéciales à la position de deux oxhydryles qui sont en position Γ, la plus favorable à la formation des anhydrides. Les acides alcools et les diacides de même position, donnent, en effet, facilement naissance à des anhydrides internes qui sont, pour les premiers, des olides (lactones) et, pour les seconds, des anhydrides proprement dits.

Il convient enfin de rapprocher l'oxyde d'hexylène du furfurane et de ses homologues, qui sont, eux aussi, des oxydes en position Γ, possédant une très grande stabilité; ils s'en distinguent

cependant en ce qu'ils possèdent des fonctions carbure éthylénique :

$$\begin{array}{ccc} & CH - CH & \\ & \| \quad \| & \\ CH^3 - C & & C - CH^3. \\ & \diagdown \ \diagup & \\ & O & \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} & CH^2 - CH^2 & \\ & | \quad | & \\ CH^3 - CH & & CH - CH^3. \\ & \diagdown \ \diagup & \\ & O & \end{array}$$

Diméthylfurfurane. Pseudoxyde d'hexylène.

En résumé, le diallyle se comportait bien, dans l'hydratation, comme l'indiquait la théorie, c'est-à-dire qu'il donnait un glycol ; mais celui-ci, subissant ultérieurement l'action de l'acide sulfurique, se transformait en oxyde.

Mes recherches sur les carbures alléniques sont restées sans résultat positif.

M. Aarland avait annoncé qu'en électrolysant l'acide itaconique, on obtenait l'allène $CH^2 = C = CH^2$; j'ai montré qu'en réalité ce carbure ne se formait pas dans cette réaction et que, de même, les expériences de Hartenstein étaient entachées d'erreur. J'ai fait, pour préparer l'allène, un grand nombre de recherches ; la déshydratation de l'alcool allylique et de l'éther éthylallylique ne m'ont pas donné de bons résultats.

J'ai aussi essayé d'enlever à l'iodure d'allyle une molécule d'hydracide au moyen des oxydes de sodium, de cuivre, de mercure, d'argent et de plomb ; enfin, j'ai tenté d'enlever à l'épidichlorhydrine :

$$\begin{array}{ll} & CH^2 - Cl \\ & | \\ \alpha & CCl \\ & \| \\ & CH^2. \end{array}$$

ses deux atomes de chlore et, dans ce but, j'ai employé le sodium.

Toutes ces expériences étaient restées négatives. Depuis, en partant du dérivé bromé correspondant à l'un des corps que j'ai utilisés, l'épidibromhydrine $CH^2 = CBr - CH^2Br$, et en rem-

plaçant le sodium par le zinc, MM. Gustavson et Demianoff ont réussi à préparer l'allène en grande quantité.

Conclusion : L'ensemble de ce travail m'a conduit à diviser les carbures C^nH^{2n-2} en quatre classes :

1° Les *carbures acétyléniques vrais*, qui se combinent aux réactifs cuivreux et argentique, et fournissent, par hydratation, des méthylcétones, à l'exception du premier terme qui donne une aldéhyde ; ils sont caractérisés par le groupement fonctionnel : $R-C\equiv CH$;

2° Les *carbures acétyléniques bi-substitués*, qui ne se combinent pas aux réactifs cuivreux et argentique, mais aux sels mercuriques en solution aqueuse. Ils donnent, par hydratation, des cétones et sont caractérisés par le groupement fonctionnel : $R-C\equiv C-R'$, où R représente un reste de carbure qui peut être semblable ou non à R'.

3° Les *carbures bi-éthyléniques*, qui ne se combinent, ni aux réactifs cuivreux et argentique, ni au bichlorure de mercure. Par hydratation, ils donnent des glycols ou leurs dérivés directs; ils sont représentés par la formule générale :

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>C=CH.\ .\ .\ .\ .\ CH=C\!\!<\!\!\begin{matrix} R'' \\ R''' \end{matrix}$$

dans laquelle R peut représenter un reste de carbure semblable ou non à R', R'', R''', ou un atome d'hydrogène.

4° Les *carbures alléniques*. Cette classe de corps est aujourd'hui caractérisée par les réactions suivantes :

Les carbures alléniques ne se combinent pas aux réactifs cuivreux et argentique, mais au bichlorure de mercure ; par hydratation, ils donnent naissance à des cétones. Leur formule générale est :

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>C=C=C\!\!<\!\!\begin{matrix} R'' \\ R''' \end{matrix}$$

dans laquelle R, R', R'', R''', représentent des atomes d'hydrogène ou des restes de carbures univalents identiques ou différents.

Cette classification est restée entière jusqu'aujourd'hui.

J'ai repris plus tard ce travail avec mon élève et ami M. Desgrez, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris. Nous voulions chercher une explication plausible de la transformation, sous l'influence de l'acétate d'argent, de l'heptène chloré 1 : $C^5H^{11}-CH=CHCl$, en heptanone 2 : $C^5H^{11}-CO-CH^3$. La réaction normale devrait en effet fournir l'heptanal $C^5H^{11}-CH^2-CHO$. Cette transformation s'expliquerait simplement en admettant que dans une première phase l'acétate d'argent pût agir comme la potasse, en donnant naissance à un carbure acétylénique et à de l'acide acétique :

$$\underset{\text{Heptylène chloré.}}{C^5H^{11}-CH=CHCl}+\underset{\text{Acétate d'argent.}}{CH^3-CO^2Ag}=AgCl+\underset{\text{Heptine.}}{C^5H^{11}-C\equiv CH}+\underset{\text{Acide acétique.}}{CH^3-CO^2H}$$

et que, dans une seconde phase, l'acide acétique se fixât sur la fonction acétylénique à la façon des acides minéraux. Dans ce cas, en effet, l'action ultérieure de l'eau sur le dérivé obtenu devrait donner normalement naissance à une cétone. Ceci nous a conduit à essayer l'action de l'acide acétique sur les carbures acétyléniques. Nous avons trouvé que, vers 280°, il y avait combinaison et que, par action de l'eau sur le produit de la réaction, l'on obtenait les mêmes cétones que par l'action successive de l'acide sulfurique et de l'eau sur les carbures correspondants.

Nous pouvions expliquer pourquoi, à haute température, l'œnanthylène chloré (heptène chloré) donne, avec l'acétate d'argent, un dérivé acétique qui, traité par l'eau, fournit l'heptanone 2.

Dans une première phase, en effet, l'acétate d'argent, agissant comme la potasse, fournit un carbure acétylénique : l'heptine, de l'acide acétique et du chlorure d'argent :

$$C^5H^{11} - CH = CHCl + C^2H^3AgO^2 = AgCl + C^5H^{11}C \equiv CH + C^2H^4O^2.$$

Heptène chloré. Acétate d'argent. Heptine. Acide acétique.

Dans une seconde phase, l'acide acétique se fixe sur ce carbure et fournit un dérivé acétique :

$$C^5H^{11} - C \equiv CH + C^2H^4O^2 = C^5H^{11} - C(-O - CO - CH^3) = CH^2.$$

Heptine.

Enfin cet éther acétique, saponifié par l'eau, à froid, donne l'alcool vinylique correspondant qui, par transposition moléculaire, fournit l'heptanone 2 :

$$C^5H^{11} - C(-O - CO.CH^3) = CH^2 + H^2O = C^5H^{11} - C(OH) = CH^2 + C^2H^4O^2.$$

Ethanoate d'hepténylé. Hepténol 2.

$$C^5H^{11}C(OH) = CH^2 = C^5H^{11} - CO - CH^3$$

Hepténol 2. Heptanone 2.

Frappés de la facilité avec laquelle s'effectue cette réaction, nous avons pensé que la fonction éthylénique pourrait, elle aussi, fixer directement une molécule d'acide acétique. L'expérience a confirmé notre hypothèse; l'acide acétique se fixe directement à 300° sur les dérivés à fonction éthylénique, pour donner les éthers acétiques des alcools.

L'heptène, par exemple, fournit ainsi l'acétate d'heptyle :

$$C^5H^{11} - CH = CH^2 + CH^3 - CO^2H = C^5H^{11} - CH(-O - CO\,CH^3) - CH^3$$

Heptène. Acide acétique. Acétate d'heptyle.

Les règles de fixation du résidu acide sont les mêmes que celles du reste sulfurique; on obtient toujours des alcools

secondaires ou tertiaires, excepté dans le cas de l'éthylène.

Nous avons poursuivi cette étude sur un corps possédant à la fois une fonction carbure éthylénique et une fonction alcool: l'alcool allylique. Nous avons reconnu que la fonction éthylénique fixe une molécule d'acide acétique en même temps que s'éthérifie la fonction alcool; le corps qui résulte de cette réaction est la diacétine de propylglycol :

$$\underset{\text{Alcool allylique.}}{CH^2{=}CH-CH^2OH}+2C^2H^4O^2 = H^2O+\underset{\text{Diacétine de propylglycol.}}{CH^3-\underset{\displaystyle O^2C^2H^3}{\overset{|}{CH}}-CH^2-O^2C^2H^3}$$

M. Desgrez a, plus tard, poursuivi ces études qui ont fait le sujet de sa thèse de doctorat ès sciences.

Les résultats de ces travaux ont été publiés dans les *Annales de Physique et de Chimie.*

ÉTUDE

DE QUELQUES DÉRIVÉS DU CHLORAL

PRÉPARATION NOUVELLE DU CHLORALIMIDE ; LE CHLORALIMIDE EST UN TRIMÈRE $(CCl^3 - CH = AzH)^3$. — DÉCOUVERTE DE L'ISOCHLORALIMIDE, DU CHLORAL-DIFORMIAMIDE, DE LA CHLORALPHÉNYLDIMÉTHYLPYRRAZOLONE, DE LA DICHLORALPHÉNYLDIMÉTHYLPYRRAZOLONE. — β-DIDÉHYDROCHLORALIMIDE. — OXYDITRICHLOROÉTHYLIDÈNEDIAMINE. — DITRICHLORACÉTYL-DITRICHLORO-ÉTHYLIDÈNE-TRIAMINE. — CHLORALDIBENZAMIDE. — PASSAGE DE L'ISOCHLORALIMIDE AU CHLORALIMIDE. — CONSTITUTION DE CES DIVERS DÉRIVÉS. — RELATIONS ENTRE LA FORME CRISTALLINE ET LA CONSTITUTION.

Ce travail a été effectué en collaboration avec M. Choay. Il a eu pour origine la préparation du chloralammoniaque. Nous avons remarqué que le chloralammoniaque s'altère à la température ordinaire, et plus rapidement lorsqu'on le chauffe à 100°. Personne avait, il y a déjà longtemps, annoncé que le chloralammoniaque se décompose, sous l'influence de l'eau bouillante, en chloroforme et en formiate d'ammoniaque, suivant l'équation :

$$CCl^3 - \underset{\underset{H}{|}}{C}\begin{matrix} \diagup AzH^2 \\ \diagdown OH \end{matrix} + H^2O = HCCl^3 + H - CO^2AzH^4.$$

Chloralammoniaque. Chloroforme. Formiate d'ammoniaque.

Il était vraisemblable qu'en l'absence de l'eau, le dédouble-

ment devait se faire en formiamide et en chloroforme; et nous avons, en effet, observé qu'une partie de la masse mise en réaction se décomposait de cette façon. Mais nous avons trouvé qu'il se formait, en outre, un corps entrevu déjà par MM. Pinner et Fuchs dans l'action de l'acétate d'ammoniaque sur l'hydrate de chloral, le chloralimide, et nous avons découvert un isomère de ce dernier. Enfin, on pouvait isoler du résidu de la préparation un nouveau composé dont nous avons établi la constitution par l'analyse et la synthèse, et qui n'est autre que le chloral-diformiamide. Cette étude nous a conduit à rechercher si d'autres corps azotés ne réagiraient pas sur le chloral, et nous avons réussi à préparer deux combinaisons du chloral avec la phényldiméthylpyrrazolone, dont l'une est entrée en thérapeutique sous le nom d'hypnal.

Nous avons tout d'abord étudié le chloralimide et cherché un procédé de préparation de ce corps. Nous avons ainsi constaté qu'on obtient le meilleur rendement, en faisant agir le chloral anhydre sur le chloralammoniaque.

Le poids moléculaire du chloralimide, déterminé par la cryoscopie, conduit à envisager ce corps, non comme le chloralimide $CCl^3 - CH = AzH$, mais comme un trimère de ce dernier : $(CCl^3 - CH = AzH)^3$. Ses réactions chimiques sont, du reste, d'accord avec ce fait. Nous ne décrirons pas ici les réactions ni les différents produits nouveaux, obtenus par l'action des divers réactifs sur le chloralimide, mais nous mentionnerons un fait théorique intéressant. Des résidus de la préparation du chloralimide, on peut isoler, par des cristallisations dans l'alcool, un isomère qui, comme lui, répond, d'après l'analyse et la détermination du poids moléculaire, à la formule : $(CCl^3 - CH = AzH)^3$. Comme le chloralimide, cet isomère se dédouble, sous l'influence des acides en solution aqueuse, en chloral et en sel ammoniacal de l'acide employé. Ceci nous montre que, dans ces trimères, l'union des trois molécules fondamentales s'est faite par l'azote. Les réactions de

l'isochloralimide sont les mêmes que celles du chloralimide ; bien plus, il se transforme, sous l'influence de l'iodure de méthyle, en chloralimide. Toutes ces réactions conduisent à représenter le chloralimide et son isomère par le même schéma plan. Comme ces deux corps sont nettement différents, que ce ne sont pas deux formes cristallines d'une même espèce chimique, on est conduit à cette idée que leurs différences de propriétés tiennent à la situation des atomes dans l'espace, en un mot, que ce sont des isomères stéréochimiques. Si l'on admet cette déduction, qui se trouve imposée par les faits, on pourra représenter ces deux corps par les formules stéréochimiques suivantes :

Isomère cis. Isomère trans.

Les corps obtenus dans ce travail étant très bien cristallisés, nous avons cherché s'il n'existait pas de relations entre leur forme cristalline et leur constitution, que nous avions établie sans ambiguïté.

Possèdant une formule cyclique, ils se prêtaient naturellement à une pareille recherche.

Nous ne savons pas encore, à l'heure actuelle, s'il existe des lois qui lient la forme de la molécule chimique à celle de la molécule cristalline ; nous savons, il est vrai, déterminer la forme de l'édifice créé par les centres de gravité des atomes qui entrent dans la constitution de la molécule chimique ; mais nous ne savons pas s'il existe une relation entre la formule ainsi établie et la molécule cristalline. Cela tient à ce que nous ne possédons pas de méthode qui permette de déterminer le poids moléculaire des

corps à l'état solide et, par conséquent, de savoir si la molécule cristalline résulte de l'association d'un nombre déterminé de molécules chimiques, ou si elle est simple comme cette dernière. Quant aux liquides eux-mêmes, nous savons que leur molécule physique ne diffère pas, en général, de leur molécule chimique. M. Ramsay et, plus récemment, M. Daniel Berthelot, ont cependant montré que, pour les composés oxhydrylés, la molécule physique à l'état liquide résulte de l'association de plusieurs molécules chimiques. Nous voyons donc le degré d'association de la molécule chimique s'accroître, en passant de l'état gazeux où cette molécule est en général simple, à l'état liquide où elle est parfois complexe. Il est possible qu'à l'état solide la molécule physique ne soit jamais simple.

Supposons cependant que le poids de la molécule physique d'un solide se confonde avec celui de la molécule chimique, ce corps devra appartenir à un système cristallin qui possède autant de plans et d'axes de symétrie que la molécule chimique elle-même, représentée par sa formule stéréochimique. Si nous admettons maintenant que la molécule cristalline résulte de l'association de plusieurs molécules chimiques, nous voyons que le degré de symétrie du cristal ne peut être qu'égal ou supérieur à celui de la molécule chimique ; on conçoit, en effet, que l'assemblage de plusieurs cristaux d'un degré de symétrie donné, puisse conduire à un solide dont le degré de symétrie soit supérieur au premier ; on sait déjà que l'un des hexachlorures de benzène appartient au système cubique, alors que sa molécule chimique ne présente qu'une symétrie hexagonale (Friedel). Si l'on constatait, au contraire, dans un cristal, une symétrie inférieure à celle que possède la molécule stéréochimique, toute hypothèse sur la relation qui existe entre la forme de la molécule cristalline et celle de la molécule chimique, telle que nous la concevons aujourd'hui, serait par là même détruite.

On pourrait cependant, si l'on arrivait à cette conclusion, faire

intervenir le volume des atomes, dont nous n'avons considéré jusqu'ici que les centres de gravité, pour voir si ce volume ne pourrait produire des perturbations.

Examinons cette hypothèse; supposons sphériques les atomes de tous les éléments et admettons que, dans un édifice carboné, les atomes qui saturent les quatre valences de l'atome de carbone soient en contact avec lui, nous concevons que ces atomes puissent se gêner mutuellement et que, de ce fait, résulte une déformation impossible à prévoir. Or, le calcul démontre que, pour la réalisation d'une semblable hypothèse, le volume de l'atome de carbone étant pris pour unité, les volumes atomiques des autres éléments devraient être égaux ou supérieurs à :

$$\left(\frac{\sqrt{\frac{2}{3}}}{1-\sqrt{\frac{2}{3}}}\right)^3$$

volume que n'atteint aucun atome des éléments qui se combinent au carbone.

Ceci posé, si nous considérons la formule que nous avons donnée au chloralimide et à l'isochloralimide, nous voyons que la première possède trois plans de symétrie et un axe de symétrie ternaire; si donc il existe une relation entre la formule de constitution et la forme cristalline, le chloralimide doit présenter une symétrie au moins hexagonale.

L'examen des cristaux fait par M. Georges Friedel, a conduit à les considérer comme appartenant au système orthorhombique présentant une *forme limite voisine de la forme hexagonale*, comme le montrent les mesures goniométriques qui accusent des angles de 60°, de 30°, de 45° et de 90°.

Ce corps donne donc une vérification approchée de l'hypothèse, mais néanmoins sa symétrie est inférieure à celle que l'on pouvait prévoir.

L'isochloralimide possède une formule stéréochimique qui ne

présente qu'un plan de symétrie : il doit donc appartenir au système clinorhombique, ce que confirme la détermination cristallographique.

L'α-didéhydrochloralimide cristallise dans le système clinorhombique, ainsi que le fait prévoir sa formule de constitution ; il en est de même pour le β-didéhydrochloralimide.

L'oxyditrichloréthylidènediamine appartient au système orthorhombique, dont la symétrie est supérieure à celle que prévoit sa formule stéréochimique. Or, ce corps présente précisément un oxhydryle, et il est de règle que les molécules chimiques soient associées, en de tels composés, à l'état liquide ; il doit en être de même, *a fortiori*, pour leurs molécules cristallines.

Les premiers travaux sur les relations entre la forme cristalline et la constitution chimique avaient été faits par M. Friedel, au sujet des hexachlorures de benzène. D'après les recherches que nous venons d'exposer, nous voyons que, dans la plupart des cas, la symétrie cristalline est supérieure à celle que fait prévoir la constitution chimique, ce qui, comme je l'ai montré, n'est pas en désaccord avec l'existence possible d'une relation entre ces deux ordres de considérations. Cependant, le chloralimide possède une symétrie inférieure à celle que lui assignerait sa formule de constitution ; mais sa forme cristalline est une forme limite, et ce fait particulier ne permet pas d'infirmer d'une manière absolue l'existence de tout lien entre les formes cristallines et stéréochimiques.

Il y aurait donc encore un grand intérêt à multiplier ces recherches et à étudier au point de vue cristallographique des corps de constitution bien établie et à molécule non associée.

Je passerai sous silence l'étude des différents corps obtenus dans le but d'établir avec certitude la constitution du chloralimide et de son isomère.

Les différents résultats que je viens de mentionner ont paru dans les *Annales de Physique et de Chimie*, en deux mémoires, 6e série, t. XXVI, p. 5 à 64, et t. XXVII, p. 319 à 339, 1892.

ÉTUDES

SUR LES PHÉNOLS ET SUR LA CRÉOSOTE

ÉTUDE SUR LA COMPOSITION DE LA CRÉOSOTE. — DÉCOUVERTE, DANS CE MÉLANGE, DE L'ORTHOCRÉSYLOL, DE L'ORTHOÉTHYLPHÉNOL, DU MÉTAXYLÉNOL 1.3.4 ET DU MÉTAXYLÉNOL 1.3.5. — PRÉPARATION DU GAYACOL A L'ÉTAT DE PURETÉ. — SA SYNTHÈSE. — DÉCOUVERTE DE L'HOMOCRÉOSOL, SA CONSTITUTION. — PROCÉDÉ D'ANALYSE DES CRÉOSOTES : COMPOSITION QUANTITATIVE DES CRÉOSOTES DE CHÊNE ET DE HÊTRE. — REVISION DES POINTS D'ÉBULLITION DES PHÉNOLS. — PRÉPARATION DE LEURS DÉRIVÉS BENZOYLÉS. — DÉCOUVERTE DU MÉTA-ÉTHYLPHÉNOL. — REVISION DE L'HISTOIRE DE L'ORTHO-ÉTHYLPHÉNOL ET DU PARA-ÉTHYLPHÉNOL. — DÉCOUVERTE DE L'HOMOPYROCATÉCHINE DANS L'EXTRAIT DE SUIE. — REVISION DE L'HISTOIRE DE L'HOMOPYROCATÉCHINE. — COMBINAISONS DE LA PYROCATÉCHINE ET DE L'HOMOPYROCATÉCHINE AVEC LE SULFATE DE QUININE. — PRÉPARATION DE QUELQUES DÉRIVÉS NOUVEAUX DES DEUX DIPHÉNOLS.

Ce travail a été fait en majeure partie en collaboration avec M. Choay; il a été entrepris dans le but d'élucider la composition de la créosote.

La créosote de bois, à l'époque où nous avons commencé ces recherches, avait été étudiée par Reichenbach, Hlasivetz, Marasse et Hofmann, et l'on avait caractérisé dans ce mélange complexe : le phénol, le paracrésylol, le gayacol et le créosol.

Nous nous sommes proposé de rechercher les éléments

constitutifs de ce mélange, de les isoler à l'état de pureté, sans employer de réactions violentes, capables de produire des transpositions moléculaires.

Nous avons d'abord préparé synthétiquement tous les phénols pouvant, d'après leurs points d'ébullition, se trouver dans la créosote et nous en avons fait les éthers benzoïques. Nous avons, de même, préparé synthétiquement le gayacol en partant de la pyrocatéchine, et nous avons trouvé que le gayacol, composé décrit jusqu'ici comme liquide, est un corps solide fondant à 22°5 et cristallisant magnifiquement.

La préparation des phénols nous a permis de rectifier un certain nombre d'erreurs introduites dans leur histoire et d'ajouter quelques termes à la série.

En possession de données certaines, nous nous sommes procuré une créosote pure, d'origine connue. M. Scheurer-Kestner nous l'a fournie.

Nous avons séparé les monophénols des éthers méthyliques des diphénols, en traitant le produit brut par la strontiane.

Dans ces conditions, les monophénols donnent des sels strontianiques solubles dans l'eau; les sels des diphénols le sont au contraire très peu.

La liqueur aqueuse contenant les phénols et le produit insoluble contenant les diphénols ont été séparés et étudiés tous deux.

Les monophénols ont été isolés de la combinaison strontianique au moyen d'un acide et séparés autant que possible les uns des autres par distillation fractionnée. A ce moment, on transforme chacune des portions en dérivés benzoylés, en la traitant a froid en solution sodique, par le chlorure de benzoyle. C'est là une extension de la méthode que Baumann avait appliquée aux alcools.

Les éthers benzoïques sont ensuite rectifiés dans le vide, puis toutes les portions importantes sont saponifiées. Les phénols ainsi récupérés sont enfin examinés.

Nous avons caractérisé ainsi le phénol, l'ortho et le paracrésylol, l'ortho-éthylphénol, le métaxylénol 1.3.4 et le métaxylénol 1.3.5.

Pour l'étude des éthers méthyliques de diphénols, la méthode suivie a été différente. On les a séparés d'abord, autant que possible, par distillation fractionnée, puis on a transformé les différentes portions obtenues en carbonates, par action de l'oxychlorure de carbone en liqueur alcaline. Nous avons ainsi isolé trois carbonates de diphénols correspondant au gayacol, au créosol et à un homologue de ce dernier. J'ai établi la constitution de cet homologue, qui est l'éthylgayacol :

$$(1)\ C^2H^5 - C^6H^3 \begin{cases} OH\ (4). \\ OCH^3\ (3). \end{cases}$$

J'en ai décrit quelques dérivés.

Les carbonates des phénols présentent des solubilités différentes; en particulier, le carbonate d'homocréosol est à peu près insoluble dans l'éther et par conséquent facile à isoler. La saponification de ces carbonates fournit les diphénols correspondants à l'état de pureté.

D'autre part, nous nous sommes proposé d'établir quantitativement la composition des créosotes, et nous avons étudié, à ce point de vue, les produits obtenus avec le chêne et le hêtre. Nous avons constaté que ce dernier fournit une créosote plus riche en diphénols.

Nous avons enfin donné une méthode d'analyse de ces créosotes basée sur les principes suivants : l'acide bromhydrique ramène, à la température de 100°, les éthers monométhyliques des diphénols à l'état de diphénols ; les monophénols sont entraînables par la vapeur d'eau, les diphénols ne le sont pas. Enfin, la pyrocatéchine est très peu soluble dans le benzène froid, mais les homologues s'y dissolvent aisément.

On a ainsi toutes les données nécessaires à l'analyse. Celle-ci a

montré que, contrairement à ce que l'on enseignait, la créosote ne renferme jamais plus de 20 °/₀ de gayacol, alors qu'on la disait en renfermer 80 à 90 °/₀.

Ce travail a eu une grande influence sur l'industrie de la créosote, et depuis, le gayacol est vendu solide à l'état de pureté.

Comme se rattachant à cette étude, il faut mentionner des recherches faites en commun avec M. Desvignes sur l'extrait de suie. Nous avons isolé de cet extrait, à côté de divers acides, la pyrocatéchine et une homopyrocatéchine qui présente le caractère d'être solide et fusible à 51°, alors que l'homopyrocatéchine connue était liquide. On aurait pu la considérer comme le second isomère que prévoit la théorie.

Il nous a paru bon néanmoins de vérifier les travaux de MM. Tiemann et Nagaï, Neville et Winther sur ce sujet, et nous avons trouvé que la déméthylation du créosol, aussi bien que la distillation de l'acide homoprotocatéchique, donnent naissance à cette même homopyrocatéchine fusible à 51°. Nous avons décrit quelques propriétés de ce corps et préparé, avec la pyrocatéchine, l'homopyrocatéchine et le sulfate de quinine, de magnifiques sels doubles colorés en jaune.

Il est assez remarquable de constater que l'on employait empiriquement l'extrait de suie pour le traitement de la tuberculose, et que celui-ci contient précisément les diphénols dont les éthers méthyliques, gayacol et créosol, renfermés dans la créosote sont réputés, aujourd'hui, les meilleurs agents contre cette diathèse.

ACTION DE LA CHALEUR SUR UN MÉLANGE DE PARALDÉHYDE ET DE FORMIAMIDE

FORMATION DE L'α-MÉTHYL γ-ÉTHYLPYRIDINE

J'ai observé qu'en chauffant à 150° en tubes scellés la formiamide et la paraldéhyde, on obtient une base possédant un point d'ébullition fixe. Elle donne un chloroaurate et un chloroplatinate présentant tous les caractères de ceux de l'α-méthyl γ-éthylpyridine.

SUR LA FORMATION DE DÉRIVÉS ORGANIQUES DANS LESQUELS LE SOUFRE SE COMPORTE COMME ÉLÉMENT QUADRIVALENT

(En collaboration avec M. Desgrez.)

TENTATIVES POUR OBTENIR SO PAR L'ACTION DES MÉTAUX, ENTRE AUTRES DE L'ARGENT, SUR $SOCl^2$. — EN PRÉSENCE DU BENZÈNE, FORMATION DE L'OXYDE DIPHÉNYLSULFINE. — LES MÉTAUX Ag, Na, Zn, RÉAGISSENT SUR LES IODURES DE SULFINES POUR DONNER DES IODURES ET DES SULFURES D'ALCOYLES. — LE ZINC ÉTHYLE DONNE AVEC L'IODURE DE TRIÉTHYLSULFINE LE MERCAPTANATE DE ZINC-ÉTHYLE.

Nous voulions reproduire des dérivés du soufre quadrivalent pour voir si, dans ces composés, la basicité observée dans les sulfines se conserverait.

Nous avons essayé aussi de préparer le thionyle SO, en faisant réagir sur le chlorure $SOCl^2$ différents métaux, entre autres l'argent en poudre. La réaction, dans ce cas, est extrêmement violente; il se forme de l'acide sulfureux, du chlorure et du sulfure d'argent. Pour la modérer, nous avons opéré en présence

du benzène et nous n'avons obtenu que de l'oxyde de diphénylsulfine $C^6H^5 — SO — C^6H^5$.

Nous avons pensé à enlever aux sels de sulfonium un atome d'halogène ou bien à le remplacer par un reste de carbure, mais les expériences n'ont pas donné le résultat désiré.

En faisant réagir l'argent, le zinc ou le sodium sur l'iodure de triméthylsulfonium, nous n'avons obtenu que de l'iodure et du sulfure de méthyle. Dans toutes ces réactions, le soufre tend à redevenir bivalent; c'est ainsi que le zinc éthyle réagit sur l'iodure de triméthylsulfonium en donnant du mercaptanate de zinc éthyle $C^2H^5 — S — Zn — C^2H^5$.

DÉCOMPOSITION SPONTANÉE DE L'HYDRURE DE CUIVRE

(En collaboration avec M. Auger.)

Nous avions préparé une certaine quantité d'hydrure de cuivre et nous voulions tenter de l'employer comme agent d'hydrogénation. Nous avons observé que cet hydrure, desséché en présence d'acide sulfurique, dans le vide, s'est décomposé brusquement en cédant tout son hydrogène.

SUR LE PRODUIT ODORANT SIGNALÉ PAR M. FERREIRA DA SILVA POUR CARACTÉRISER LA COCAINE

ISOLEMENT ET CARACTÉRISATION DU BENZOATE D'ÉTHYLE

M. Ferreira da Silva a donné, pour caractériser la cocaïne, un procédé qui consiste à la traiter par l'acide azotique, puis par la potasse dissoute dans l'alcool; il se formerait, dans ces condi-

tions, un produit qui, d'après l'auteur, posséderait l'odeur de la menthe.

J'ai cherché quel pouvait être ce corps et j'ai trouvé que c'était du benzoate d'éthyle. L'analyse du produit et la formation d'acide benzoïque par saponification ne laissent aucun doute à cet égard. C'est là un fait un peu paradoxal que de voir se former de l'éther benzoïque précisément sous l'influence d'un agent qui le détruit.

Depuis, partant de cette recherche, M. Léger a montré que les alcaloïdes ou les glucosides qui renferment un reste benzoïque donnent cette même réaction.

ACTION DU PERCHLORURE DE PHOSPHORE

SUR L'ACÉTOPHÉNONE

ET TRANSFORMATION DU CHLORURE DE MÉTHYLBENZYLIDÈNE EN TRIPHÉNYLBENZINE

NOUVEL ACIDE PHOSPHORÉ, L'ACIDE DICHLORACÉTOPHÉNONE-PHOSPHORIQUE ; SES PROPRIÉTÉS, SA CONSTITUTION. — ÉTUDE DE LA DÉCOMPOSITION DU CHLORURE DE MÉTHYLBENZYLIDÈNE. — SA TRANSFORMATION EN STYROLÈNE CHLORÉ, ACÉTOPHÉNONE ET TRIPHÉNYLBENZÈNE.

Lorsque l'on fait réagir le perchlorure de phosphore sur l'acétophénone, on obtient, comme l'a fait voir M. Friedel, le dérivé dihalogéné correspondant et le styrolène monochloré. J'ai trouvé qu'il se forme, en outre, un dérivé phosphorique de la dichloracétophénone :

$$C^6H^5 - CO - CCl^2 - \underset{\underset{O}{\|}}{P}\begin{matrix} \diagup OH. \\ \diagdown OH. \end{matrix}$$

C'est bien la constitution qu'on doit lui attribuer.

En effet, c'est un acide fondant à 153°, bibasique à la phtaléine et à l'hélianthine. Il se décompose nettement à chaud, et il passe à la distillation un corps qui n'est autre que la dichloracétophénone $C^6H^5 - CO - CHCl^2$. Ce produit bout à 249°. Sa cons-

titution est établie par ce fait, qu'oxydé au moyen de l'acide chromique, il donne de l'acide benzoïque, ce qui indique que le chlore n'était pas dans le noyau aromatique. On ne peut dès lors lui donner qu'une formule, celle que nous lui avons attribuée plus haut.

J'ai observé que le chlorure de méthylbenzylidène $C^6H^5 - CCl^2 - CH^3$, abandonné en présence de l'eau, se transforme en triphénylbenzène $(C^6H^5)^3 \equiv C^6H^3$.

J'ai cherché le mécanisme de cette réaction.

On peut supposer que trois molécules de chlorure de méthylbenzylidène, perdant six molécules d'acide chlorhydrique, donnent naissance au triphénylbenzène :

$$3\,C^6H^5 - CCl^2 - CH^3 = 6\,HCl + 3\,(C^6H^5)^3 \equiv C^6H^3.$$

Chlorure de méthylbenzylidène. Triphénylbenzène.

ou bien que l'eau intervient dans la réaction.

Pour vérifier la première hypothèse, j'ai laissé à froid, d'une part, et chauffé à 100°, d'autre part, le chlorure de méthylbenzylidène avec de l'oxychlorure de phosphore. Dans les deux cas il n'y a eu formation que d'une très petite quantité de triphénylbenzène.

Le dérivé chloré, chauffé seul, dégagea beaucoup d'acide chlorhydrique et donna un peu de triphénylbenzène.

Ce n'était pas de cette façon que la réaction avait lieu.

Je traitai alors le dérivé dichloré par l'eau : je reconnus qu'à froid il y avait formation d'acide chlorhydrique, et que la quantité d'acide formé était fonction du temps et de la température. Au bout d'un temps donné, j'examinai le produit de la réaction et je le trouvai formé d'acétophénone et de styrolène monochloré.

D'où vient l'acétophénone? Est-elle produite par le styrolène monochloré ?

On constate que ce corps chauffé avec de l'eau, même chlorhydrique, se transforme en acétophénone.

Le triphénylbenzène provient-il de la condensation de l'acétophénone ou de celle du styrolène monochloré?

Le styrolène monochloré chauffé avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique a donné de l'acétophénone et du triphénylbenzène.

Saturé, à froid, d'acide chlorhydrique gazeux et mis en matras scellé à une température de 40°, il a fait explosion et il s'est formé du triphénylbenzène en très grande quantité.

On sait, d'autre part, que l'acétophénone, mise en présence d'acide chlorhydrique, fournit du triphénylbenzène.

On peut donc tirer de ces expériences la conclusion suivante :

Le styrolène monochloré est capable de perdre de l'acide chlorhydrique et de se condenser en donnant du triphénylbenzène; mais il est possible que, dans l'expérience primitive, l'eau ait transformé ce styrolène chloré en acétophénone et que celle-ci se soit à son tour condensée, par perte d'eau, en triphénylbenzène sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

ESSAI DU CHLOROFORME

(En collaboration avec M. FRANÇOIS.)

LES CARACTÈRES DES CHLOROFORMES DU COMMERCE NE CADRENT PAS AVEC CEUX EXIGÉS PAR LE CODEX. — DOSAGE DE L'ALCOOL DANS LES CHLOROFORMES. — MOYENS D'EN CONTRÔLER LA PURETÉ. — DENSITÉ A 0°.

Lors de l'intérim que j'ai fait à la direction de la Pharmacie centrale des hôpitaux, j'ai été amené à m'occuper du chloroforme.

Le Codex indique un certain nombre de caractères qui doivent en garantir la pureté, mais aucun chloroforme du commerce ne répond à ces caractères; on est donc conduit à les considérer comme impurs. Comme le chloroforme est un toxique qui occasionne parfois des accidents mortels, on est tenté d'attribuer ceux-ci aux impuretés du médicament.

Nous avons trouvé qu'en réalité les chloroformes ne renferment que deux impuretés bien innocentes, l'eau et l'alcool. Nous avons donné un procédé de dosage de l'alcool dans les chloroformes, basé sur la méthode de M. Nicloux. Enfin, nous avons indiqué les moyens de procéder à l'essai d'un chloroforme.

ÉTUDE

SUR LES ACIDES DU GROUPE MALONIQUE

NOUVELLE CLASSE DE DICÉTONES CYCLIQUES

(En collaboration avec M. Auger.)

PRÉPARATION DES CHLORURES D'ACIDES DE CE GROUPE. — PREMIER EMPLOI, POUR UNE TELLE RÉACTION, DU CHLORURE DE THIONYLE. — NOUVEAU MODE DE PRÉPARATION DE L'ACIDE MONOCHLORACÉTIQUE ET DU CHLORURE D'ACÉTYLE. — SYNTHÈSES DE DICÉTONES β-CYCLIQUES ET D'ACIDES CÉTONIQUES NOUVEAUX. — CHLORURES DE MALONYLE, DE MÉTHYLMALONYLE, D'ÉTHYLMALONYLE. — DIBENZOYLMÉTHANE, DITOLUYLMÉTHANE, DIÉTHOBENZOYLMÉTHANE, DIORTHOXYLOYLMÉTHANE, DIMÉTAXYLOYLMÉTHANE, DIPARAXYLOYLMÉTHANE, DIPARAMÉSITOYLMÉTHANE; DÉDOUBLEMENT DE CES DICÉTONES EN MONOCÉTONES ET EN ACIDES, SOUS L'INFLUENCE DES ALCALIS.—PARA-ACÉTYLTOLUÈNE.—PARA-ACÉTYLÉTHYLBENZÈNE. — ACÉTYLORTHOXYLÈNE. — ACÉTYLMÉTAXYLÈNE. — ACÉTYLPARAXYLÈNE. — ACÉTYLMÉSITYLÈNE. — ACÉTYLCYMÈNE. — α- ET β-ACÉTYLNAPHTALÈNE. — SYNTHÈSES D'ACIDES CÉTONIQUES. — ACIDE ÉTHYLMÉSITOYLACÉTIQUE. — ACIDE BUTYRYLMÉTHYLPHÉNYLACÉTIQUE. — OBTENTION DU MÉTADIÉTHYLBENZÈNE. — SA CONSTITUTION. — ACIDES MÉTHYLHOMOPHTALIQUES. — HYDROMÉTANAPHTOQUINONES. — MÉTHYLÉTHYLTÉTRAHYDRONAPHTOQUINONE (3 ISOMÈRES). — DIMÉTHYLTÉTRAHYDROQUINONE — LEURS CONSTITUTIONS, LEURS PRODUITS DE DÉDOUBLEMENT.

En étudiant ce groupe, nous avions pour but d'obtenir les dicétones β symétriques $R - CO - CH^2 - CO - R$ et aussi les

acides β-cétoniques ou leurs éthers. L'importance de ces dérivés, au point de vue théorique, est considérable ; ils se prêtent, en effet, à une foule de réactions dont un certain nombre ont été mises en lumière par le beau travail d'Alphonse Combes sur l'acétylacétone.

La méthode de Combes ne fournit que l'acétylacétone elle-même. Il existe, il est vrai, une méthode plus générale, due à Claisen, qui consiste à faire réagir sur les méthylcétones, les éthers-sels des acides organiques, en présence du sodium ; mais les méthylcétones et les éthers-sels des acides organiques, en particulier dans la série cyclique, sont souvent des produits rares et par conséquent difficilement utilisables pour une telle réaction.

Nous nous sommes proposé de préparer les chlorures des acides de la série malonique, corps jusque-là inconnus, et de les faire réagir, d'une part, sur les carbures cycliques en présence du chlorure d'aluminium, et, d'autre part, sur les dérivés organométalliques, en particulier ceux du zinc. Ces réactions devaient conduire aux β-dicétones symétriques grasses et aromatiques.

Le chlorure de malonyle, réagissant sur le toluène en présence du chlorure d'aluminium, aurait ainsi fourni le ditoluylméthane :

$$\underset{\text{Toluène}}{2CH^3-C^6H^5} + \underset{\text{Chlorure de malonyle}}{Cl-CO-CH^2-CO-Cl} = 2HCl + \underset{\text{Ditoluylméthane}}{CH^3-C^6H^4-CO-CH^2-CO-C^6H^4-CH^3}.$$

Avec le zinc-éthyle, il devait former de l'heptanedione 3.5. :

$$\underset{\text{Zinc éthyle}}{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\!\!>Zn} + \underset{\text{Chlorure de malonyle}}{Cl-CO-CH^2-CO-Cl} = \underset{\text{Heptanedione 3.5.}}{C^2H^5-CO-CH^2-CO-C^2H^5} + ZnCl^2.$$

Les matières premières de ce travail sont l'acide malonique et son éther, qu'on obtient tous deux à partir de l'acide monochloracétique. Nous avons trouvé tout d'abord un procédé de préparation de cet acide. Il consiste à additionner l'acide acé-

tique d'une certaine quantité de soufre et à le traiter à chaud par le chlore. Nous avons observé, en même temps, que si l'on fait réagir le tétrachlorure de soufre sur l'acide acétique, à froid, on obtient du chlorure d'acétyle ; de là résulte un procédé qui peut être utilisé pour la préparation de ce corps.

L'acide monochloracétique nous a permis de préparer l'acide malonique et ses homologues. Nous avons fait réagir alors le perchlorure de phosphore sur cet acide, de manière à obtenir le chlorure correspondant. Le perchlorure de phosphore réagit, en effet, mais il est impossible, par distillation fractionnée, de séparer les deux produits de la réaction : oxychlorure de phosphore et chlorure de malonyle. Il fallait donc chercher un autre réactif, capable de transformer les acides en chlorures correspondants; nous l'avons trouvé dans le chlorure de thionyle $SOCl^2$.

Nous avons commencé par modifier le procédé de préparation de ce corps. M. Michaëlis l'avait obtenu en faisant réagir le tétrachlorure de soufre sur l'anhydride sulfurique; nous avons montré que le dichlorure réagissait de même d'après l'équation :

$$SCl^2 + SO^3 = SOCl^2 + SO^2.$$

Le chlorure de thionyle ainsi préparé réagit à froid ou à température peu élevée sur l'acide malonique et sur les corps du même type pour donner les chlorures d'acides correspondants :

$$\underset{\text{Acide malonique.}}{CO^2H - CH^2 - CO^2H + 2\,SOCl^2} = \underset{\text{Chlorure de malonyle.}}{COCl - CH^2 - COCl + 2\,SO^2 + 2\,HCl.}$$

On voit que les produits de transformation du chlorure de thionyle sont l'acide sulfureux et l'acide chlorhydrique, tous deux gazeux.

Nous avons constaté d'ailleurs que ce n'est pas là une propriété générale; en effet, avec les acides du groupe succinique, ce

corps ne donne que des anhydrides et ne réagit pas sur l'acide oxalique. Depuis l'emploi que nous avons fait de ce réactif, on l'a utilisé dans les différentes classes de corps de la chimie organique.

Le chlorure de malonyle et ses homologues étant obtenus à l'état de pureté, nous les avons fait réagir sur les carbures benzéniques, en présence du chlorure d'aluminium.

Le chlorure de malonyle conduit ainsi aux dicétones attendues.

Nous en avons préparé un certain nombre: mais les chlorures d'éthylmalonyle et de méthylmalonyle ont fourni avec le toluène et ses homologues, à côté de ces dicétones, une nouvelle classe de corps, caractérisés par la propriété de donner avec tous les alcalis des solutions aqueuses de coloration rouge sang.

Nous avons d'abord établi la constitution de ces corps.

Prenons pour exemple le produit obtenu dans l'action du métaxylène sur le chlorure d'éthylmalonyle: il répond à la formule $C^{13}H^{14}O^{2}$: c'est une dicétone; en effet, il donne une dioxime en réagissant sur l'hydroxylamine; dès lors, la propriété qu'il possède de former des sels rouges avec les alcalis doit tenir à la présence de l'atome d'hydrogène resté libre entre les deux groupements CO. En effet, si l'on remplace cet atome d'hydrogène par un reste de carbure, un $C^{2}H^{5}$, par exemple, en faisant réagir successivement le sodium et l'iodure d'éthyle, on observe que la propriété de fournir des composés solubles en rouge dans les alcalis a disparu. Il en résulte que le reste malonique introduit dans la molécule :

$$\begin{array}{c} - CO - \underset{\displaystyle C^{2}H^{5}}{\underset{|}{CH}} - CO - \end{array}$$

est intact.

L'un des groupements CO s'est donc fixé sur le noyau aromatique, l'autre pouvant se fixer sur ce même noyau ou sur une chaîne latérale.

Donnons, *a priori*, au corps obtenu la formule de constitution suivante :

$$
\begin{array}{c}
CH \quad CH^2 \\
HC \diagup\!\!\diagdown C \diagup\!\!\diagdown CO \\
\| \qquad \| \qquad | \\
HC \diagdown\!\!\diagup C \diagdown\!\!\diagup CHC^2H^5 \\
C \qquad CO \\
| \\
CH^3
\end{array}
$$

Les produits de dédoublement et d'oxydation vont en démontrer l'exactitude.

Chauffée avec de l'eau de baryte à 150°, la dicétone se transforme en un acide monobasique à fonction cétonique :

$$CH^3 - C^6H^3 \begin{cases} CH^2 - CO^2H. \\ CO - C^3H^7. \end{cases}$$

Acide méthylbutyrylphénylacétique.

ou plutôt, comme je l'ai trouvé depuis, en un mélange des deux acides que prévoit la théorie :

$$CH^3 - C^6H^3 \begin{cases} CH^2 - CO - C^3H^7 \\ CO^2H \end{cases} \quad \text{et} \quad CH^3 - C^6H^3 \begin{cases} CH^2 - CO^2H \\ CO - C^3H^7. \end{cases}$$

Acide méthylpentylonebenzoïque. Ac. méthylbutyrylphénylacétique.

Ce sont des acides à fonction cétonique. Oxydés, ils conduisent à un seul et même acide bibasique, l'acide méthylhomophtalique :

$$CH^3 - C^6H^3 \begin{cases} CH^2 - CO^2H \\ CO^2H \end{cases}$$

qui fournit, par oxydation ultérieure, de l'acide méthylorthophtalique.

Toutes ces réactions concordantes montrent que l'un des groupes méthyle du noyau benzénique est entré en réaction, fait

dont jusqu'ici on n'avait pas d'exemple. La constitution de ces dicétones les fait apparaître comme des tétrahydrométanaphtoquinones.

Ces corps sont intéressants à plus d'un point de vue; ils donnent, en effet, par dédoublement, une nouvelle série de cétones acides et, par oxydation, celles-ci fournissent les acides bibasiques homologues de l'acide homophtalique, classe qui n'était représentée que par cet acide lui-même.

Nous avons observé, en outre, que si l'on opère en présence d'une quantité limitée de carbure, le chlorure de malonyle donne naissance à des acides β-cétoniques : le mésitylène forme ainsi l'acide :

$$(CH^3)^3 \equiv C^6H^2 - CO - CH^2 - CO^2H.$$

Chose assez remarquable, cet acide ne se décompose pas, même à la température de 100°, tandis que tous les corps de ce type, connus jusqu'ici, ne sont réellement stables qu'à l'état de sels ou d'éthers.

Au cours de ce travail, nous avons observé, fait en contradiction avec la théorie que nous avons exposée, que l'éthylbenzène donnait naissance à une dicétone cyclique du type des hydrométanaphtoquinones. Nous avons cherché l'explication de cette anomalie et nous avons reconnu que, dans les conditions de l'expérience, il se forme du métadiéthylbenzène, dont nous avons établi la constitution par oxydation.

Ce travail a ouvert la voie pour la préparation d'une quantité considérable de corps : pyrrazols, pyrrazolones, dérivés hydropyridiques, acides cycliques nouveaux, etc. Nous y reviendrons peut-être plus tard.

SUR LE CAMPHRE

NOUVEAU NITRILE CAMPHOLÉNIQUE. — NOUVEL AMIDE CAMPHOLÉNIQUE. — NOUVEL ACIDE CAMPHOLÉNIQUE. — RECTIFICATIONS DE DIVERS POINTS DE L'HISTOIRE DE L'ACIDE CAMPHOLÉNIQUE CONNU. — NOUVEAU CAMPHOLÈNE, SA TRANSFORMATION EN ISOCAMPHOLÈNE. — DEUX NOUVELLES CAMPHOLÉNOLACTONES. — NITROSOCAMPHOLÉNOLACTONE, SES DEUX VARIÉTÉS : BLEUE ET BLANCHE. — SA TRANSFORMATION EN ACIDE A FONCTION CÉTONIQUE. — OXYDATION DE L'ACIDE CAMPHOLÉNIQUE. — CONSTITUTION DE L'ACIDE DIMÉTHYLSUCCINIQUE OBTENU. — NOUVEL ACIDE $C^7H^{12}O^4$, ACIDE DIMÉTHYLGLUTARIQUE. — CONSTITUTION DE L'ACIDE NITROCAMPHOLÉNIQUE. — OXYDATION DE L'ISOCAMPHOLÈNE. — SON IDENTIFICATION AVEC LE CAMPHOLÈNE DE L'ACIDE CAMPHOLIQUE. — TRANSFORMATION DE L'ACIDE CAMPHOLÉNIQUE EN ACIDE DIMÉTHYLPHÉNYLACÉTIQUE.

Lorsque j'ai abordé l'étude de la constitution du camphre, on pouvait ranger les formules qu'on lui attribuait en deux séries. Dans les unes on considérait le camphre comme n'ayant qu'un seul noyau cyclique ; d'après les autres, au contraire, il aurait renfermé un noyau bicyclique. A la première série se rattachaient les formules de Kékulé et de Haller :

Kékulé. Haller.

Parmi les formules de la seconde série, celles qui semblaient le mieux d'accord avec les faits étaient celles de MM. Bredt, Tiemann et Bouveault :

Bredt. Tiemann. Bouveault.

On n'avait, jusque-là, abordé l'étude de la constitution du camphre que par des recherches sur ses produits d'oxydation, en particulier, sur l'acide camphorique.

Je me suis proposé d'employer une autre méthode, et voici quelles sont les idées qui m'ont guidé. Beckmann a montré que les oximes s'isomérisent, sous l'influence du perchlorure de phosphore ou de l'acide sulfurique, pour donner des amides.

La propanoxime (oxime de l'acétone ordinaire) fournit ainsi la méthylacétamide :

$$\underset{\text{Propanoxime.}}{CH^3-\underset{\underset{Az-OH}{\|}}{C}-CH^3} \;=\; \underset{\text{Méthylacétamide.}}{CH^3-CO-AzH-CH^3.}$$

Ce composé est dédoublable, par ébullition avec les alcalis, en acétate de la base employée et en méthylamine. On a donc là un moyen de couper une chaîne carbonée.

Comme, dans toutes les formules du camphre, la fonction cétonique fait partie du noyau, j'avais pensé qu'en la transformant en fonction oxime, puis en faisant subir à celle-ci l'isomérisation de Beckmann, on ouvrirait le noyau. C'était là un moyen de reconnaître si le camphre possède deux chaînes fermées ou une seule; dans le premier cas, en effet, on avait des dérivés qui devaient

encore être cycliques; dans le second, au contraire, on devait obtenir des corps en chaîne ouverte, appartenant par conséquent à la série grasse.

Déjà Nægeli avait traité la camphoroxime par le chlorure d'acétyle et observé qu'il y a déshydratation et formation d'un nitrile :

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CH^2\\ \vert\\ C=AzOH\end{array}\right. = H^2O + C^8H^{13}\left\langle\begin{array}{l}CH^2\\ \\ C\equiv Az\end{array}\right.$$

Camphoroxime. Nitrile campholénique.

Ce même nitrile, chauffé avec la potasse en solution dans l'alcool, fournit par hydratation, d'abord une amide, fusible, suivant les auteurs, de 121° à 127°, puis de l'acide campholénique $C^9H^{15}-CO^2H$.

Celui-ci, qu'on décrivait comme une huile à odeur de térébenthine, bouillait à 254°-255° et ne donnait que des sels très difficilement cristallisables.

Cet acide a été identifié par MM. Kachler et Spitzer avec un produit obtenu par l'action de l'amalgame de sodium sur le camphre β dibromé.

Oxydé, il a fourni de l'acide carbonique, de l'acide acétique, de l'acide hydroxycamphoronique et du nitro-oxycamphre; enfin, M. W. Thiel a de plus observé que l'acide préparé au moyen du nitrile campholénique de Nægeli se décomposait en acide carbonique et en campholène C^9H^{16}, bouillant à 129°-130°5.

La question en était là lorsque j'ai abordé l'étude du sujet.

J'ai d'abord constaté que l'on obtenait, dans l'action du chlorure d'acétyle sur la camphoroxime, un nitrile qui, par hydratation, donnait une amide fondant à 83°, alors que le point de fusion attribué à cette amide était de 121° à 127°.

Cette amide, obtenue à l'état de pureté par cristallisation dans l'eau, a été saponifiée par la potasse alcoolique et a fourni un corps bien cristallisé, fusible à 53°, incolore, distillant sans alté-

ration sous pression réduite, et se décomposant, au contact d'une trace d'alcali, en acide carbonique et en un carbure C^9H^{16}.

J'ai recherché quelle était la fonction du composé isolé et j'ai trouvé que c'était un acide. Il est acide au tournesol, décompose les carbonates et transforme les alcools en éthers; enfin, la perte d'acide carbonique corrobore cette idée.

Il répond à la formule : $C^9H^{15}-CO^2H$, et possède une fonction carbure éthylénique; il fixe, en effet, à froid, une molécule d'acide iodhydrique, et donne un dérivé iodé fusible à 66°.

Le camphre étant saturé et l'acide obtenu renfermant une liaison éthylénique, on est obligé d'admettre qu'il y a eu rupture d'un anneau de la molécule, l'ouverture d'une chaîne créant, en effet, deux capacités de saturation qui ne peuvent se satisfaire que par la formation d'une fonction éthylénique.

Si l'on effectue la réaction du chlorure d'acétyle sur la camphoroxime à basse température, en opérant sur de petites quantités, on obtient un nitrile qui, hydraté dans les conditions indiquées précédemment, fournit une amide fusible à 130°5. Celle-ci, hydratée à son tour, donne un acide liquide qui distille sans décomposition dans le vide. Les dérivés qui se rattachent à cette série sont actifs sur la lumière polarisée, les autres ne le sont pas. Cette inactivité n'est pas le fait d'une racémisation, car je n'ai pu dédoubler l'acide campholénique inactif. J'ai utilisé pour cela les sels de strychnine et de morphine, et M. Le Bel a bien voulu essayer l'action des bactéries et des moisissures. Tous ces essais sont restés infructueux. Il y a donc bien une différence de constitution entre ces deux séries de corps.

On peut passer facilement de l'amide active (fus. 130°5) à l'amide inactive (fus. 86°). En effet, en traitant la solution benzénique de cette amide par l'acide iodhydrique, on obtient une poudre cristalline jaunâtre, résultant de la fixation de deux molécules d'acide iodhydrique sur l'amide. Si l'on traite immédiatement ce composé par le bicarbonate de soude, en présence de

l'eau, on régénère l'amide active ; mais lorsqu'on abandonne le dérivé iodé au contact de l'air, il fournit, par action ultérieure de la solution de bicarbonate, une lactone (olide) active sur la lumière polarisée, entraînable par la vapeur d'eau. Il reste dans le ballon de l'amide fusible à 86°.

La lactone que j'ai ainsi découverte est dextrogyre. Elle peut se présenter sous deux formes : une variété cristalline et une variété affectant la consistance d'une gélatine très épaisse. Les deux variétés fondent à 29°5, et celle qui est en consistance de gélatine est la plus stable. Elle repasse, du reste, à la forme cristalline par simple refroidissement ; mais cette forme persiste pendant un temps variable : vingt-quatre, quarante-huit, soixante-douze heures ou même plus longtemps.

Au point de vue chimique, c'est un corps neutre, insoluble dans les carbonates alcalins, mais qui fournit, par l'action des alcalis, les sels de l'oxyacide correspondant. Celui-ci fond vers 97° en régénérant la lactone. La transformation se fait même à froid, mais elle exige alors plusieurs mois.

On obtient cette même lactone en traitant l'acide campholénique par l'acide iodhydrique.

Si l'on part de l'amide inactive, on peut isoler du produit du traitement par l'acide iodhydrique, une lactone inactive. Elle fond à 30° et présente, comme son isomère, les deux états physiques spéciaux que nous avons mentionnés. Pour expliquer ces deux états, il suffit d'admettre que les deux variétés ne renferment pas, dans la molécule à l'état solide, le même nombre de molécules chimiques, l'une en renfermant n par exemple et l'autre $2\ n$.

Ce serait en somme une *polymérisation moléculaire physique*, les molécules chimiques n'ayant pas subi d'association par les capacités de saturation de leurs atomes ; mais cette question ne sera susceptible d'être résolue que lorsqu'on aura trouvé le moyen de déterminer le poids moléculaire des corps solides.

J'ai réalisé la transformation de l'acide actif en acide inactif,

et il suffit pour cela de passer par les éthers. L'acide actif, dissous dans l'alcool, s'éthérifie sous l'influence d'un courant d'acide chlorhydrique, mais l'éther que l'on obtient ainsi ne correspond pas à l'acide employé. En effet, il fournit, par saponification, l'acide inactif fusible à 53°.

On pouvait supposer que c'était la saponification qui avait produit la transformation isomérique : il n'en est rien ; car l'éther obtenu est différent par ses propriétés de l'éther actif. J'ai, en effet, préparé celui-ci en faisant réagir l'iodure d'éthyle sur le sel de sodium, et j'ai remarqué que l'éther ainsi obtenu était actif sur la lumière polarisée et fournissait, par saponification, un acide liquide actif lui-même.

Lorsqu'on chauffe l'acide inactif avec une trace de sodium, il se décompose très régulièrement en donnant naissance à un carbure C^9H^{16}, un *campholène ;* l'acide actif fournit le même corps. Ce carbure possède l'odeur de l'essence de térébenthine ; il est inactif sur la lumière polarisée. Il ne se combine pas au brome sans dégager d'acide bromhydrique ; quand on le traite par l'acide iodhydrique, il en fixe une molécule ; mais cette combinaison instable est détruite sous l'influence de l'eau, et l'on régénère un carbure que j'ai désigné sous le nom d'*isocampholène*. Ses propriétés physiques sont très voisines de celle du campholène ; mais il s'en distingue en ce qu'il donne, sous l'influence du chlorure de nitrosyle, un beau dérivé bleu bien cristallisé, alors que le campholène ne fournit pas cette combinaison. J'ai identifié cet isocampholène avec le carbure obtenu par M. Guerbet, en partant de l'acide campholique.

L'acide campholénique possédant une fonction éthylénique, il était intéressant de voir si l'on ne pourrait pas l'hydrogéner et passer ainsi à un acide cyclique saturé, de constitution connue, ce qui permettrait de remonter à celle de l'acide primitif. Toutes les tentatives faites dans ce but ont été vaines ; la formation de la lactone a été constante : la voie synthétique était donc fermée.

J'ai alors utilisé la voie analytique et j'ai oxydé l'acide campholénique inactif. L'oxydation de l'acide campholénique actif ou, plutôt, du produit impur correspondant à cet acide, avait fourni à MM. Kachler et Spitzer de l'acide nitrocampholénique, de l'acide hydroxycamphoronique, de l'acide oxalique et de l'acide carbonique.

La constitution de l'acide nitrocampholénique et celle de l'acide hydroxycamphoronique étant inconnues à cette époque, ces produits ne pouvaient donc servir à établir la constitution du camphre.

J'ai réalisé l'oxydation au moyen de l'acide azotique.

Le premier dérivé formé est une *nitrosolactone* qui, par oxydation, fournit le produit désigné sous le nom d'*acide nitrocampholénique*. Ces deux corps disparaissent ensuite complètement par une oxydation plus profonde, et l'on obtient un acide tribasique identique à l'*acide hydroxycamphoronique* $C^9H^{12}O^6$ et deux acides bibasiques répondant, l'un à la formule $C^7H^{12}O^4$, et l'autre à la formule $C^6H^{12}O^4$. Il se forme, en outre, de l'acide isobutyrique.

J'ai effectué la séparation de ces composés en les transformant en éthers éthyliques, fractionnant ces éthers par distillation, et revenant enfin, par saponification, aux acides correspondants.

L'acide $C^6H^{12}O^4$, ainsi isolé, est fusible à 141°, très soluble dans l'eau, et il fournit un anhydride bouillant vers 220°, qui donne un dérivé phénylamidé fusible à 185° et un dérivé phénylimidé fusible à 86°. Ces caractères ne permettaient de l'identifier à aucun acide connu. Cependant, comme il donnait avec une grande facilité un anhydride, cela indiquait que ce devait être un acide du groupe succinique, et tous les acides de ce groupe répondant à la formule $C^6H^{12}O^4$ sont connus. La formation de l'acide isobutyrique dans cette oxydation m'a conduit à penser que l'acide devait avoir deux groupements méthyles fixés au même atome de carbone, et que ce devait être l'acide diméthylsuccinique dissymétrique. Pour vérifier cette hypothèse, j'ai préparé synthéti-

quement cet acide en partant de l'acide bromo-isobutyrique et du malonate d'éthyle sodé. L'acide obtenu était identique à celui qu'avait fourni l'oxydation de l'acide campholénique.

L'identification n'avait pu être faite directement, parce que les données relatives à cet acide n'étaient pas exactes; je les ai rectifiées et complétées : l'acide $C^6H^{10}O^4$ est donc l'acide diméthylsuccinique dissymétrique :

$$
\begin{array}{l}
(CH^3)^2 = C - CO^2H \\
\qquad\quad\;\; | \\
\qquad\quad\; CH^2 - CO^2H.
\end{array}
$$

L'acide $C^7H^{12}O^4$ est bibasique : c'est l'acide diméthylglutarique :

$$
\begin{array}{c}
CH^3 \\
| \\
CO^2H - C - CH^2 - CH^2 - CO^2H. \\
| \\
CH^3
\end{array}
$$

C'est un nouvel acide et voici comment on en a établi la constitution. Comme il est relié à l'acide diméthylsuccinique, puisqu'ils sont formés dans la même oxydation et que le dernier peut être obtenu au moyen du premier, il s'ensuit que cet acide ne peut être qu'un acide triméthylsuccinique ou diméthylglutarique ayant les deux groupements méthyles fixés au même atome de carbone. Comme l'acide triméthylsuccinique est connu et que ses caractères ne coïncident pas avec ceux de l'acide ainsi obtenu, on est conduit à admettre que ce ne peut être qu'un acide diméthylglutarique :

$$
\begin{array}{c}
CH^3 \\
| \\
CO^2H - C - CH^2 - CH^2 - CO^2H. \\
| \\
CH^3
\end{array}
$$

Cette constitution a été démontrée depuis par M. Tiemann,

qui l'a transformé, par action de l'acide sulfurique, en isocaprolactone :

$$
\begin{array}{l}
(CH^3)^2 = C - CH^2 - CH^2 - CO \\
\quad\quad\quad\;\; | \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\;\; | \\
\quad\quad\quad\;\; O \text{———————————}
\end{array}
$$

S'il en est ainsi, l'acide hydroxycamphoronique $C^9H^{14}O^6$, qui est tribasique et qui, comme je l'ai trouvé, distille dans le vide sans donner d'anhydride, ne peut avoir aucun carboxyle en position succinique. On ne peut donc lui attribuer qu'une formule ; c'est la suivante :

$$
CO^2H - \overset{\displaystyle CH^3}{\underset{\displaystyle CH^3}{C}} - CH \begin{cases} CH^2 - CO^2H. \\ CH^2 - CO^2H. \end{cases}
$$

J'ai, dans deux conférences faites au laboratoire de M. Friedel et publiées dans les *Actualités chimiques*, montré qu'on pouvait, de ces faits, déduire la constitution du camphre. En effet, pour donner naissance à l'acide diméthyléthyloïquehexanonoïque :

$$
CH^3 - CO - \overset{\displaystyle CH^3}{\underset{\displaystyle CH^3}{C}} - CH \begin{cases} CH^2 - CO^2H. \\ CH^2 - CO^2H. \end{cases}
$$

la rupture des deux anneaux de camphre ne peut s'être faite qu'aux points où cet acide est oxygéné, et l'on peut rétablir facilement ces anneaux de deux façons différentes :

I : CH (haut) ; CH³-HC, CO ; CH² (pont) ; (CH³)²=C, CH² ; CH (bas)

II : CH³ — C (haut) ; H²C, CO ; CH³-C-CH³ (pont) ; H²C, CH² ; CH (bas)

M. Tiemann a précisément adopté pour le camphre la for-

mule I, et la seconde façon de reformer la chaîne conduit à la formule de Bredt, qui a eu et qui a encore beaucoup de partisans à l'heure actuelle.

Il y a enfin une troisième façon de reformer les chaînes, mais elle donne une formule qui n'est point admissible.

La question de la constitution du camphre n'est pas encore terminée, le problème est chaque jour resserré entre des limites de plus en plus étroites; mais il ne sera réellement résolu que par la synthèse. En effet, les transpositions moléculaires sont extrêmement fréquentes dans les réactions de ce corps, et deux expériences bien observées conduisent souvent à des résultats discordants au point de vue théorique.

J'ai étudié, en collaboration avec M. Blaise, la constitution des corps qui se forment en premier lieu dans l'oxydation de l'acide campholénique : la nitrosocampholénolactone et l'acide nitrocampholénique. Lorsqu'on oxyde l'acide campholénique inactif au moyen de l'acide azotique, on voit se dégager des vapeurs nitreuses, en même temps que se forment des gouttelettes bleues. Nous avons cherché quel pouvait être le corps ainsi formé, et nous avons trouvé qu'il résultait de l'action de l'hypoazotide sur l'acide campholénique. En effet, si l'on fait passer un courant d'anhydride hypoazotique sur cet acide, on voit bientôt les cristaux se colorer en bleu, puis fondre en un liquide présentant la même couleur. Si l'on fait réagir une molécule d'hypoazotide, on obtient, après lavage au moyen d'une solution aqueuse saturée de bicarbonate de potasse, une huile bleue qui devient solide. Ce corps, purifié, répond à la formule $C^{10}H^{15}AzO^{3}$.

Il est neutre et peut se présenter sous deux modifications : l'une incolore, que nous avons désignée sous le nom de *leuconitrosocampholénolide;* l'autre bleue, qui fut appelée *céruléonitrosocampholénolide*.

La modification incolore passe à la modification bleue lorsqu'on la fond ou qu'on la fait entrer en dissolution. Inver-

sement, la modification bleue, abandonnée à elle-même, devient lentement incolore; les solutions bleues laissent également précipiter des cristaux incolores. Ces deux faits rappellent un peu la façon dont se comportent les nitrols, qui sont incolores à l'état solide, et bleus lorsqu'ils sont fondus ou en solution. M. Tanret a observé un fait analogue dans la même série, en étudiant l'azocamphène.

Ces composés, traités avec précaution par la potasse alcoolique, donnent naissance à un dérivé azoïque que l'amalgame de sodium décolore en le transformant en une hydrazine qui réduit à froid la liqueur de Fehling.

Chauffés avec l'étain et l'acide acétique, ces deux produits donnent une lactone non saturée : $C^{10}H^{14}O^{2}$, fusible à 31°5 et une amine : $C^{10}H^{17}O^{2}Az$ dont l'acétate fond à 97°. Il s'ensuit donc que le composé primitif est un dérivé nitrosé, puisqu'il fournit un azoïque et une amine par réduction; nous en établirons plus loin la constitution.

L'acide nitro-campholénique répond à la formule $C^{10}H^{15}AzO^{4}$; il a été découvert par MM. Kachler et Spitzer dans l'oxydation nitrique de l'oxycamphre.

Nous en avons déterminé la constitution et nous avons trouvé que ce n'est pas un acide, mais bien une lactone. La meilleure façon de l'obtenir consiste à faire réagir l'hypoazotide sur l'acide campholénique. Quand le produit en a fixé une molécule et demie, on observe un dégagement de gaz qui devient tumultueux. Il se forme du bioxyde d'azote et de l'eau. Le résidu, purifié par cristallisation dans l'alcool, est identique au corps désigné sous le nom d'acide nitro-campholénique.

Il ne rougit point le tournesol, ne décompose pas les carbonates, même en solution hydro-alcoolique. Ce n'est donc pas un acide. Chauffé à l'ébullition avec une solution de bicarbonate de potassium, il perd tout son azote, qui passe à l'état d'azotite de potassium, et fournit un composé $C^{10}H^{14}O^{2}$ qui est une olide

(lactone). En effet, ce corps se dissout à chaud dans les alcalis caustiques et la solution refroidie donne, par addition d'acide chlorhydrique, un composé $C^{10}H^{16}O^3$, acide énergique dont le point de fusion varie suivant la rapidité avec laquelle il est pris. Ce fait tient à ce qu'il se transforme lentement au-dessous de 100°, par perte d'eau, en la lactone qui lui a donné naissance. A 150°, cette transformation est rapide. L'acide nitro-campholénique, traité par l'étain en liqueur acétique, fournit une amine identique à celle qu'on obtient en réduisant la nitroso-campholénolide. L'acétate fond, en effet, à 97°, et les autres sels sont identiques.

De ces différentes réactions, on peut tirer la constitution du groupement fonctionnel de ces deux corps.

L'acide nitro-campholénique possède une fonction olide (lactone), puisqu'il n'est pas acide, mais se transforme, sous l'influence des alcalis, en un acide cétonique.

Quant au groupement AzO^2, il peut exister sous deux formes : la forme résidu nitrique :

$$-Az\begin{matrix}\nearrow O. \\ \searrow O.\end{matrix}$$

et la forme éther azoteux : $-O-Az=O$.

L'acide nitro-campholénique perdant tout son azote par ébullition avec les carbonates en solution aqueuse, on serait tenté de le considérer comme un éther nitreux ; mais, d'autre part, ceux-ci ne donnent pas d'amines par réduction et l'acide nitro-campholénique en fournit une. Il est vraisemblable que dans l'acide nitro-campholénique le reste azoté peut présenter les deux formes tautomères :

$$-Az\begin{matrix}\nearrow O, \\ \searrow O,\end{matrix} \quad \text{et} \quad -O-Az=O.$$

suivant le réactif qui se trouve en présence. Enfin, le groupement AzO^2 est situé à l'endroit même où est créée la fonction lacto-

nique, ainsi que l'exige la formation d'une lactone non saturée et d'un acide cétonique stables. Voici dès lors les formules des différents groupements fonctionnels :

```
            R                                  R
            |                            O     |
O = Az — O — C                            ⟩Az — C
            |  \                         O     |  \
            O    R'                            O    R'
            |   /                              |   /
            CO — CH² — CH                      CO — CH² — CH
```

Ether nitreux correspondant à la campholénolactone.

Dérivé nitré de la campholénolactone.

La lactone (olide), l'acide cétonique et l'amino-campholéno-lactone seront représentés par les schémas suivants :

```
    R                          R
    |                          |
    C                          OC
    |  \\                        \
    O    R'                        R'
    |   /                         /
    CO — CH² — C               CO²H — CH² — CH
```

Lactone.

Acide cétonique.

```
          R
          |
  AzH² — C
          |  \
          O    R'
          |   /
          CO — CH² — CH
```

Amine.

Quant à la nitroso-campholénolide, comme elle fournit une lactone et une amine identiques à celles qui dérivent de l'acide nitro-campholénique, elle a pour formule :

```
          R
          |
  O = Az — C
          |  \
          O    R'
          |   /
          CO — CH² — CH
```

Nous avons donc étudié tous les produits formés dans l'oxy-

dation nitrique de l'acide campholénique et établi leur constitution.

Il était important de voir si l'isocampholène aurait une formule cadrant avec celle de cet acide, afin de reconnaître s'il s'était produit des transformations isomériques dans sa genèse.

M. Guerbet a montré que le campholène se rattache au pseudocumène : en effet, l'acide sulfurique le transforme en hexahydropseudocumène :

$$C^6H^9 \begin{cases} CH^3 \ (1). \\ CH^3 \ (3). \\ CH^3 \ (4). \end{cases}$$

Triméthylhexahydrobenzène.

et le brome, en présence du chlorure d'aluminium, fournit le tribromo-pseudocumène.

J'ai trouvé que l'isocampholène donnait les mêmes produits et ne devait différer du campholène que par la position de la liaison éthylénique.

Il découle donc de là, pour l'isocampholène, la formule suivante :

CH³
CH
H²C CH²
HC CH-CH³
C
CH³

dans laquelle il n'y a qu'une inconnue, la place de la liaison éthylénique.

L'acide campholénique n'en diffère que par la création d'un groupement fonctionnel acide. La formation des campholénolactones conduit à le placer en position γ, par rapport à la liaison éthylénique et sur une chaîne latérale.

Toutes ces expériences conduisent à ce fait que l'acide campholénique devrait avoir pour formule :

```
           CH3
           |
           CH
         /    \
     H2C        CH2
      |          |
     HC         CH-CH3
       \\       /
        C-CH2-CO2H
```

qui n'est autre, comme on le voit, que celle d'un acide tétrahydrodiméthylphénylacétique. Comme le dérivé qui en diffère par quatre atomes d'hydrogène, l'acide diméthylphénylacétique est connu, nous avons tenté, M. Guerbet et moi, d'enlever à cet acide quatre atomes d'hydrogène. En employant une méthode due à MM. Einhorn et Willstätter, nous avons pu obtenir un acide que nous avons identifié à l'acide diméthylphénylacétique par son analyse, son point de fusion, son point d'ébullition et le point de fusion de son amide.

Devant la concordance de ces résultats, on serait en droit de penser que la formule de l'acide campholénique est ainsi établie.

Il n'en est rien, car l'étude de son oxydation, que nous avons exposée plus haut, est en désaccord avec celle-ci. Nous avons alors pensé à réaliser l'oxydation de l'isocampholène et nous avons trouvé que ce carbure fournit surtout de l'acide diméthylsuccinique dissymétrique, corps dont la formule est incompatible avec celle de l'isocampholène, telle qu'elle découle des faits établis plus haut.

En conséquence, on est obligé d'admettre la conclusion suivante : l'une des séries de réactifs, ou bien les deux, ont occasionné des transpositions moléculaires. Faut-il incriminer l'agent d'oxydation, l'acide azotique ou bien l'acide sulfurique, le brome et l'acide iodhydrique? On ne peut trancher cette ques-

tion *a priori*, et il est certain que, seule, la synthèse permettra de résoudre définitivement le problème de la constitution du camphre.

M. Blaise, mon élève, a poursuivi ces études et essayé de réaliser la synthèse des produits formés dans l'oxydation de l'acide campholénique. Ces recherches ont été couronnées de succès et ont fait l'objet de sa thèse de doctorat ès sciences.

SUR UNE SÉRIE

DE NOUVELLES CÉTONES CYCLIQUES

L'ACIDE CHLORHYDRIQUE PERMET D'EXTRAIRE DES HUILES LOURDES DE BOIS TOUTE UNE SÉRIE DE CÉTONES CYCLIQUES. — ON LES ISOLE A L'ÉTAT DE PURETÉ EN PRÉPARANT LES OXIMES, QU'ON TRANSFORME ENSUITE EN DÉRIVÉS BENZOYLÉS (MÉTHODE NOUVELLE). — MÉTHYLCYCLOHEXÉNONE : SA CONSTITUTION.

Ayant étudié la partie acide provenant de la distillation des goudrons de bois, j'ai été amené à étudier les produits neutres qui les accompagnent.

L'ensemble des produits qui proviennent de la distillation des goudrons de bois est désigné sous le nom d'*huile lourde de bois*. Ce mélange renferme des acides, des phénols, des bases et des corps neutres.

Parmi les corps neutres, on a déjà signalé un grand nombre de produits : l'alcool allylique, l'oxyde de méthyle, la phorone, le furfurol, la cétone adipique, un alcool amylique et une méthylcyclopenténone.

J'ai été assez heureux pour trouver un réactif qui permet d'isoler du mélange toute une série de nouvelles cétones : c'est l'acide chlorhydrique. En effet, cet acide, en solution aqueuse saturée, dissout ces cétones et les enlève au mélange qui les con-

tient. Il suffit d'étendre d'eau la solution chlorhydrique ainsi obtenue et de la distiller pour que le mélange des cétones passe à la distillation.

L'ensemble passe de 180 à 220°, la majeure partie de 180 à 205°. Alors commence la partie difficile du travail : il faut extraire du mélange les corps à l'état de pureté et, pour cela, il est nécessaire de passer par un corps cristallisé. En effet, si l'on se contentait d'une simple distillation, on arriverait à trouver des produits passant à point fixe et donnant une analyse convenable; mais ce serait une erreur que de les croire purs. Pour arriver à les isoler, j'ai transformé en oximes les différentes parties du mélange présentant un point fixe à la distillation. Mais les oximes ainsi obtenues ont refusé de cristalliser : je les ai alors traitées par le chlorure de benzoyle, à froid, en présence de soude. On obtient ainsi des dérivés benzoylés des oximes qui cristallisent et que l'on peut purifier à l'aide de solvants convenablement choisis. Ces dérivés, traités par la soude en liqueur alcoolique, à froid, régénèrent les oximes, qui cristallisent très bien; enfin, ces oximes, traitées à chaud par les acides en solution aqueuse, régénèrent les cétones.

J'ai étudié et je continue encore l'étude de ces cétones, qui paraissent présenter un assez grand intérêt. On les trouve, en effet, en grande abondance dans l'huile lourde, qui en renferme plus de 15 °/₀ de son poids.

Elles présentent une certaine analogie avec la menthone. Elles sont cycliques comme elle et possèdent l'odeur de menthe.

J'ai déterminé la constitution de l'une d'elles. Elle bout à 192°, fond à 12° et donne une oxime fusible à 121°5. Le dérivé benzoylé de l'oxime fond à 167°. Elle est oxydée par le permanganate, qui la transforme en acide acétique et lévulique. Elle fixe deux atomes de brome. Elle ne donne pas d'iodoforme par l'action de l'iode et des alcalis et fournit, avec le perchlorure de phosphore, un liquide d'un bleu vert intense.

Toutes ces réactions conduisent à la considérer comme un méthylcyclohexénone :

CH^2

H^2C CO

HC CH^2

C

CH^3

Cette cétone est d'une stabilité remarquable : elle est soluble dans l'acide sulfurique concentré et l'on peut chauffer cette solution à 150° sans qu'elle brunisse. L'addition d'eau en reprécipite la cétone inaltérée.

Je continue cette étude et j'espère communiquer prochainement la constitution d'une seconde de ces cétones.

La propriété que j'ai découverte de la solubilité de certaines cétones dans l'acide chlorhydrique concentré, l'a fait employer par M. Bouveault dans l'étude des huiles d'acétones et par MM. Istrati et Zaharia, qui ont examiné l'action de ce réactif sur le camphre.

SUR LA MATIÈRE GRASSE DE LA SEMOULE DE BLÉ

J'ai eu l'occasion d'extraire la matière grasse de la semoule de blé dur.

J'ai employé dans ce but l'éther comme solvant et j'ai observé que le produit ainsi obtenu, renferme de la lécithine et une huile siccative qui, à 110°, se convertit, par absorption de l'oxygène de l'air, en un vernis insoluble dans l'éther; j'avais déterminé les indices d'iode de cette matière et j'avais commencé à étudier la composition de cette huile quand j'ai reçu un travail très bien fait de M. Hopkins sur le même sujet. Celui-ci a trouvé dans l'huile de blé provenant des amidonneries, et qu'il a pu avoir en grande quantité, de la cholestérine, de la lécithine, de l'oléine et de la linoléine.

J'ai dès lors abandonné ce travail, car les résultats que j'avais obtenus cadraient avec ceux de M. Hopkins.

SÉPARATION DU CUIVRE ET DU CADMIUM

J'ai trouvé que le cadmium n'est pas précipité à froid par les alcalis, en présence de tartrates, mais que la précipitation du cadmium à l'état d'oxyde est complète lorsque l'on opère à chaud.

CHIMIE THÉORIQUE

STÉRÉOCHIMIE

J'ai exposé sous une forme nouvelle, dans mon *Traité de chimie organique*, la stéréochimie du carbone et de l'azote; j'ai fait sur ce dernier sujet deux conférences dans l'amphithéâtre de chimie de la Sorbonne. Ces conférences ont été réunies et publiées dans les *Actualités Chimiques*.

J'ai recherché, dans le cours du travail fait en commun avec M. Choay, sur le chloral, s'il pouvait exister des relations entre la forme cristalline et la forme de la molécule chimique. (*Annales de chimie et de physique*, t. XXVI, mai 1892.) Les résultats, sans être tout à faits concluants, ont été encourageants.

J'ai, à propos de la stéréochimie, fait quelques communications pour répondre à des objections, pour en développer ou en interpréter certains points.

Je vais les signaler :

1° *Sur la théorie du pouvoir rotatoire.* — M. Wyrouboff a émis une théorie particulière sur les corps doués du pouvoir rotatoire et voici en quels termes il s'exprimait à la Société chimique :

« La conception des chimistes sur la symétrie, s'écarte notablement de celle qu'établit la géométrie. Les plans ne sont qu'un

des éléments de la symétrie; il existe encore des axes et un centre. Si l'on considère, comme on doit le faire, tous ces éléments à la fois, on peut démontrer facilement qu'aucun polyèdre symétrique ne peut être construit avec des éléments dissemblables; que, dès lors, des atomes ou des groupes d'atomes différents ne peuvent entrer dans la contexture d'une molécule polyédrique douée de symétrie. Quelle que soit la différence qu'on établisse entre le cristal et la molécule chimique, il faudra toujours bien que la symétrie des unes soit identique à la symétrie des autres.

« Il est très regrettable que les chimistes, en imaginant la théorie du tétraèdre, n'aient pas songé à cette condition fondamentale de la physique moléculaire.

« M. Wyrouboff saisit cette occasion pour citer quelques faits nouveaux qui viennent confirmer d'une façon très précise ses idées sur le pouvoir rotatoire moléculaire. Dans sa récente thèse, M. Topin a montré que les tartrates neutres des trois amides, oxamide, acétamide et urée, avaient même forme cristalline, mêmes propriétés optiques et même pouvoir rotatoire. D'autre part, M. Jungfleisch a trouvé que le chlorhydrate et le bromhydrate de chinchoniline, géométriquement et optiquement isomorphes, avaient pour α la même valeur. »

J'ai répondu à M. Wyrouboff que la molécule cristalline et la molécule chimique sont essentiellement distinctes; que la molécule chimique s'associe pour donner une molécule cristalline bien plus complexe qu'elle; on est averti de ce fait par le dégagement de chaleur produit pendant la cristallisation.

Il est impossible d'admettre que la molécule cristalline subsiste en solution et qu'on doive lui attribuer le pouvoir rotatoire observé. En effet, la molécule cristalline du chlorate de soude possède le pouvoir rotatoire; la molécule chimique à l'état de dissolution ne le possède pas. L'essence de térébenthine ne cristallise pas et possède cependant, à l'état de vapeur, à l'état

liquide ou en solution, le même pouvoir rotatoire moléculaire; ici donc, la molécule cristalline n'a rien à faire. Nous avons la notion précise de la molécule chimique par la cryoscopie, la tonométrie, l'étude des phénomènes osmotiques et de la tension superficielle; mais nous ne savons rien sur le nombre de molécules chimiques contenues dans une molécule cristalline. Nous savons seulement que celle-ci est plus complexe que la molécule chimique.

Il n'y a pas de relation simple entre la forme de la molécule chimique et celle de la molécule cristalline. Quelle que soit l'idée que l'on se fasse de l'édifice moléculaire construit autour d'un atome de carbone, un dérivé du méthane, dont les quatre atomes d'hydrogène seraient remplacés par quatre restes identiques R, situés à la même distance de cet atome central, devrait donner, s'il cristallisait, un corps appartenant au système cubique; or, l'expérience est négative sur ce point. Ces faits sont contraires à la théorie de M. Wyrouboff.

Il suffirait de démontrer que la molécule chimique, en passant à l'état de molécule cristalline, n'a jamais de symétrie inférieure à celle tirée de la considération du tétraèdre pour que l'hypothèse du tétraèdre soit confirmée; les molécules cristallines de symétrie supérieure à celles que fait prévoir la considération des plans de symétrie du tétraèdre pouvant résulter de l'agencement de molécules de symétrie inférieure.

2° *Sur les éthers acylés du tartrate d'éthyle.* — M. Freundler, en étudiant les éthers de l'acide tartrique, avait trouvé que, sous l'influence des dissolvants, il se produisait des perturbations dans le pouvoir rotatoire et que les choses se passaient comme si ces éthers se dissociaient en un anhydride d'acide et en un oxyde correspondant aux éthers tartriques :

$$\begin{matrix} CO^2C^2H^5 \\ | \\ CH - O - CO - R \\ | \\ CH - O - CO - R \\ | \\ CO^2C^2H^5 \end{matrix} = \begin{matrix} R - CO \\ R - CO \end{matrix} \!\!>\! O + \begin{matrix} CO^2C^2H^5 \\ | \\ CH \\ | \\ CH \\ | \\ CO^2C^2H^5. \end{matrix} \!\!>\! O$$

Les anomalies dans le pouvoir rotatoire coïncidaient avec les anomalies dans la grandeur moléculaire, prise par la méthode de Raoult.

J'ai fait remarquer que l'hypothèse de M. Freundler était susceptible de deux vérifications directes : 1° En déterminant le pouvoir rotatoire de l'éther tartrique en solution dans l'anhydride capable de se former, le pouvoir rotatoire ne doit pas subir de modification sous l'influence de la dilution et être intégral ; 2° en traitant l'éther tartrique en dissolution par un alcool, on doit retrouver un éther-sel correspondant à l'acide ayant formé l'anhydride. C'est ainsi que le diacétyltartrate d'éthyle, se dissociant en oxyde de tartrate d'éthyle et en anhydride acétique, devrait, par l'action de l'alcool éthylique, donner naissance à de l'acétate d'éthyle et, peut-être, à un dérivé oxéthylé dérivé de l'oxyde de l'acide tartrique.

3° *Sur les formes tautomères de l'éther acétylacétique.* — M. Robert Schiff, dans un très intéressant travail sur les formes tautomères de l'éther acétylacétique, a trouvé que cet éther, en réagissant sur la benzylidène-aniline, donne deux isomères : l'un, qu'il considère comme un dérivé de la forme cétonique, et l'autre, de la forme énolique.

J'ai montré que la benzylidène-aniline, en réagissant sur l'éther acétylacétique, peut donner naissance, avec la forme cétonique, à deux corps isomères stéréochimiques réels, pouvant posséder chacun un inverse optique et qui doivent tous deux se former dans cette expérience, sous forme racémique. Avec la forme éno-

lique, on doit aussi pouvoir obtenir deux isomères, fumarique et maléique, puisqu'il y a une liaison éthylénique; mais rien, *a priori*, ne permet de penser que les deux isomères se forment en même temps. Ces corps posséderaient un atome de carbone asymétrique et seraient dès lors racémiques. La formation de ces racémiques permettrait d'expliquer pourquoi les poids moléculaires trouvés par M. Schiff sont doubles de ceux qui correspondent à la molécule $C^{19}H^{21}AzO^{3}$; quoique, dans la plupart des cas, les molécules racémiques soient dissociées dans les solvants en molécules simples.

Dans le second exemple étudié par M. Schiff, l'éther benzalacétylacétique, on peut également trouver quatre isomères en ne comptant pas les inverses optiques, qui en porteraient le nombre à huit; enfin, l'éther benzoylacétique mènerait aux mêmes conclusions.

En résumé, rien ne démontre, dans les expériences de M. Schiff, que l'on se trouve réellement en présence des formes tautomères, cétonique et énolique de l'éther acétylacétique.

4° *Sur l'isomérie de la tropine et de la pseudo-tropine*. — Il n'est point nécessaire de recourir à la stéréochimie de l'azote pour expliquer l'isomérie qui existe entre la tropine et la pseudotropine. En effet, en admettant pour la tropine la formule de Merling ou celle de Willstätter, et en la traduisant en formule stéréochimique, on voit que les centres de gravité des atomes de carbone et de l'azote sont contenus dans trois plans se coupant suivant une même droite et faisant entre eux un angle de 120°, à condition que l'on admette qu'il n'y a point eu de déformation de la molécule. Comme les plans renferment des édifices moléculaires différents, on voit très facilement que la fonction alcoolique peut donner naissance à des *isomères cis et trans;* la tropinone, au contraire, ne pourrait pas donner cette isomérie.

Si l'on suppose que les centres de gravité des atomes de carbone

et celui de l'atome d'azote des deux anneaux sont dans le même plan, ce qui est peu vraisemblable, les groupements OH créent encore, dans ce cas, un élément de dissymétrie. Dans ces deux hypothèses, il n'est donc point nécessaire de faire entrer en ligne la stéréochimie de l'azote pour trouver et expliquer ces isomères.

Cette notion est applicable à l'ecgonine et à la pseudo-ecgonine.

NOUVELLE NOMENCLATURE

J'ai été l'un des premiers à suivre la voie de la réforme de la nomenclature, voie qui avait été ouverte par Friedel lors du Congrès de l'Exposition de 1889. J'ai, en effet, proposé à ce même Congrès un projet de nomenclature des composés à fonction complexe ayant une chaîne linéaire. Il consistait à donner à chacune des fonctions envisagées séparément un nom spécial et, ensuite, à formuler les règles nécessaires à leur réunion. Ce projet fut soumis à la discussion, mais on s'aperçut vite que dès l'instant où l'on entrait dans la voie des réformes, il était nécessaire de toucher à l'édifice tout entier, sous peine d'arriver à des incohérences. On nomma une commission internationale et, dans cette commission, une sous-commission française dont je fis partie.

Elle était composée de MM. Berthelot, Friedel, A. Gautier, Grimaux, Schutzenberger, Jungfleisch, Fauconnier, Béhal, Combes et Bouveault.

J'ai été chargé par la commission de faire un rapport sur la nomenclature des composés à fonction complexe et à chaîne ouverte. Ce rapport a été accepté par la sous-commission française.

Le principe fondamental consiste à prendre comme base du nom, la chaîne linéaire la plus longue des atomes de carbone et à y adjoindre latéralement les différents groupements fonctionnels, en indiquant leurs situations par rapport au groupement terminal au moyen de chiffres.

Ce principe a été adopté par le Congrès de Genève auquel j'ai assisté.

J'ai fait un compte rendu critique de ce Congrès, sous forme de conférences qui ont été publiées dans le *Moniteur scientifique* du Dr Quesneville.

PUBLICATIONS

J'ai publié un traité de chimie ayant pour titre : *Traité de chimie organique d'après les théories modernes.*

L'ensemble des deux volumes qui le composent a plus de deux mille pages. Il est précédé d'une préface de M. Friedel.

J'ai divisé cet ouvrage en trois parties. Dans la première, j'ai exposé les notions générales nécessaires à l'étude de la chimie organique et j'ai employé un nouvel ordre dans leur exposition. J'ai adopté, en effet, la marche que l'on doit suivre pour étudier un corps nouveau et j'ai groupé autour de chacune des opérations les lois et les principes sur lesquels on s'appuie.

J'ai donné, dans cette partie, une importance assez considérable à la stéréochimie; j'en ai développé les notions fondamentales. J'ai montré comment, par deux chemins tout à fait différents, on arrive à cette notion que, dans le méthane, le centre de gravité de l'atome de carbone étant supposé placé au centre d'une sphère, les centres de gravité des atomes d'hydrogène sont situés sur cette sphère à égale distance les uns des autres, ce qui conduit, en reliant ces points deux à deux, à mettre en relief une figure tétraédrique.

J'ai fait, dans le courant de l'ouvrage, l'application constante de ces données et montré leur accord avec les faits.

La partie descriptive a été scindée en deux séries : la série cyclique et la série acyclique et, dans chacune d'elles, j'ai étudié

les corps par fonction, principe adopté déjà depuis longtemps par M. Berthelot, dans son *Traité classique*.

L'exposition procède du simple au complexe. J'ai étudié d'abord les corps qui ne renferment qu'une fonction, puis ceux qui en renferment deux, trois, et ainsi de suite.

J'ai passé en revue toutes les théories émises sur ces différents sujets; je les ai présentées sous la forme la plus simple, m'efforçant d'inciter l'esprit à suivre les raisonnements sur lesquels elles sont basées. Quand plusieurs de ces théories se sont trouvées en présence, je les ai discutées en montrant leurs points faibles et leurs avantages.

Chacun des chapitres qui composent ce livre comporte l'exposition des réactions et des propriétés générales des corps que l'on étudie. Un grand nombre ont été rassemblées par mes soins; je me suis appliqué surtout à doter l'élève de connaissances très générales et en même temps très étendues, lui permettant d'embrasser sans trop de fatigue le champ immense de la chimie organique. Il ne m'appartient pas de porter un jugement sur mon œuvre. Je me contenterai de reproduire quelques extraits des articles relatifs à ce livre.

Extrait de la préface de M. Friedel:

« M. Béhal, qui a eu le mérite d'introduire la notation, et, ce qui vaut mieux, les idées atomiques dans l'enseignement de l'École de Pharmacie, et qui est non seulement un professeur plein d'entrain, mais un chercheur habile et heureux, a su donner à son livre ce double caractère théorique et pratique. Il y a fait une large part aux généralités en appuyant particulièrement sur ce qui concerne la détermination des poids moléculaires par les méthodes physico-chimiques les plus récemment introduites et sur les considérations stéréochimiques dont la valeur pratique a été établie

par les magnifiques travaux de M. E. Fischer, sur les matières sucrées.

« Dans les généralités comme dans la description des corps et de leurs propriétés, il s'est attaché à suivre l'ordre rationnel suivant lequel procéderait un chimiste dans son laboratoire.

« Abondance de faits, connaissances pratiques permettant d'éliminer ceux qui sont sans importance réelle et de mettre les autres dans leur vrai jour, enchaînement rationnel et commode, tout cela donne une valeur sérieuse au *Traité de chimie organique* de M. Béhal. Il ne semble pas que ceux qui l'auront étudié puissent conserver à l'égard de la théorie atomique les scrupules de M. Ostwald; celle-ci constitue un ensemble fort présentable, que rien ne saurait actuellement remplacer, et qu'en héritiers respectueux, mais indépendants de la génération qui disparaît, les chimistes d'aujourd'hui peuvent accepter sans crainte, quoique sous bénéfice d'inventaire.

« C. Friedel, *de l'Institut.* »

Extrait du compte rendu fait par M. E. Grimaux, dans le *Bulletin de la Société chimique :*

« Voilà un bon livre et qui atteint complètement le but que s'est proposé l'auteur : faire connaître la chimie organique, l'état actuel de ses doctrines, de ses idées générales, étudier les caractères fonctionnels des corps en citant les termes principaux, sans se perdre dans le détail minutieux des préparations et sans s'occuper des applications techniques.

« Plusieurs chapitres méritent d'être cités à part par l'abondance et la précision des renseignements ; tel est le chapitre des sucres, dont l'histoire scientifique a été absolument renouvelée dans ces dernières années. Du reste, ce livre n'est autre que la reproduction du cours que M. Béhal fait, depuis plusieurs années,

à l'École de Pharmacie, et le succès de son enseignement prouve l'excellence de la méthode.

« Je puis ajouter que le livre de M. Béhal ne sera pas seulement utile aux débutants, les vieux chimistes comme moi y trouveront aussi leur profit. Pour ma part, j'ai déjà eu et j'aurai encore l'occasion de le consulter avec fruit ; j'avais donc raison de dire, en commençant : « Voilà un bon livre » et qui honore la Science française.

« E. Grimaux, *de l'Institut.* »

J'ai publié une étude sur les *Dérivés azoïques et leurs applications industrielles.*

Ce travail, qui a fait l'objet de ma thèse d'agrégation à l'Ecole supérieure de Pharmacie de Paris, a été édité en un volume chez Carré, rue Racine (1889, 172 pages). C'était la première fois qu'on réunissait en un corps de doctrine tous les faits relatifs aux composés azoïques.

J'ai fait un certain nombre de Conférences au laboratoire de M. Friedel. Elles ont été publiées dans les *Actualités Chimiques* et réunies dans les volumes de conférences éditées chez Carré. En voici les titres :

1° Relations entre deux groupements fonctionnels dans la même molécule ;

2° Dérivés azoïques ;

3° Carbures acétyléniques ;

4° Les oximes ;

5° Créosote officinale ;

6° Stéréochimie de l'azote ;

7° Sur le chloralimide :

8° Sur la constitution du camphre (2 conférences) ;

9° Sur la nouvelle nomenclature.

J'ai fourni au *Dictionnaire de chimie pure et appliquée* de

Wurtz, publié sous la direction de M. Friedel, un grand nombre d'articles.

Je ne mentionnerai, pour en donner une idée, que les articles parus dans la lettre A :

Acétoximes ; aldoximes ; carbures acétyléniques ; acorine ; amarine ; amidoximes ; amines ; amylènes ; amyléniques (glycols) ; amyliques (alcools) ; amyliques (aldéhydes) ; andromédotoxine ; asarique (acide) ; asarone ; aurantiamarique (acide) ; azophénylallyle ; azoximes ; azylines.

Enfin, je citerai encore les projets de nomenclature des corps à fonctions complexes, présentés, l'un au Congrès de l'Exposition de 1889, et l'autre au Congrès de Genève.

LISTE CHRONOLOGIQUE

DES PUBLICATIONS FAITES PAR A. BÉHAL

1885

1. Séparation du cuivre et du cadmium. — *Journal de Pharmacie et de Chimie* (5ᵉ série), t. XII, p. 553.

2. Recherche qualitative des azotates et des chlorates en présence des iodures et des bromures. — *Journal de Pharmacie et de Chimie* (5ᵉ série), t. XII, p. 190.

3. Hydratation de l'œnanthylidène. — *Bulletin de la Société chimique*, t. XLIV, p. 195; *Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. XII, p. 155.

1887

4. Caprylidène carbure acétylénique, son hydratation : constitution de l'aldéhyde caprylique. — *Bulletin de la Société chimique*, t. XLVII, p. 33.

5. Aldoxime caprylique et acétoxime méthylhexylique. — *Bulletin de la Société chimique*, t. XLVII, p. 163.

6. Préparation de l'iodure d'allyle. Formation d'alcool allylique. — *Bulletin de la Société chimique*, t. XLVII, p. 875.

7. Sur l'hydratation du diallyle. — *Bulletin de la Société chimique*, t. XLVIII, p. 43.

8. Nouveau carbure acétylénique substitué, l'éthylpropylacétylène; son hydratation. — *Bulletin de la Société chimique*, t. XLVIII, p. 216.

9. Isomérie du caprylidène du caprylène avec le caprylidène de l'aldéhyde caprylique. — *Bulletin de la Société chimique*, t. XLVIII, p. 704.

10. Sur l'allène. — *Bulletin de la Société chimique*, t. XLVIII, p. 788.

1888

11. Préparation de l'isopropylacétylène avec le méthylisopropylcarbonyle. — *Bulletin de la Société chimique*, t. XLIX, p. 23.

12. Nitrate d'argent en solution alcoolique, réactif des carbures acétyléniques. — *Bulletin de la Société chimique*, t. XLIX, p. 335.

13. Hydratation du tolane. — *Bulletin de la Société chimique*, t. XLIX, p. 337.

14. Transformation de l'œnanthylidène et du caprylidène, carbures acétyléniques vrais, en carbures acétyléniques substitués, sous l'influence de la potasse alcoolique. — *Bulletin de la Société chimique*, t. XLIX, p. 581.

15. Action du sodium sur le caprylidène non acétylénique. — *Bulletin de la Société chimique*, t. XLIX, p. 850 et t. L, p. 629.

16. Hydratation du méthylamylacétylène. Nouvelle acétone l'éthylamylcarbonyle. — *Bull. Soc. chim.*, t. L, p. 359.

17. Action du perchlorure de phosphore sur l'acide malonique (en collaboration avec M. Auger). — *Bulletin de la Société chimique*, t. L, p. 594.

18. Action du chlorure de thionyle sur l'acide malonique (en collaboration avec M. Auger). — *Bull. Soc. chim.*, t. L, p. 594.

19. Action du perchlorure de phosphore sur l'acétophénone. — *Bull. Soc. chim.*, t. L, p. 632.

20. Transformation du chlorure de méthylbenzylidène en triphénylbenzine. — *Bull. Soc. chim.*, t. L, p. 635.

21. Préparation du chlorure de thionyle (en collaboration avec M. Auger). — *Bull. Soc. chim.*, t. L, p. 594.

1889

22. Nouvelle méthode de préparation du chlorure d'acétyle et de l'acide monochloracétique (en collaboration avec M. Auger). — *Bull. Soc. chim.* (3), t. II, p. 144.

23. Action du chlorure de malonyle sur le zinc méthyle (en collaboration avec M. Auger). — *Bull. Soc. chim.* (3), t. II, p. 641.

24. Décomposition spontanée de l'hydrure de cuivre (en collaboration avec M. Auger). — *Bull. Soc. chim.* (3), t. II, p. 786.

25. Action de la chaleur sur le chloralammoniaque (en collabo-

ration avec M. Choay). — *Bull. Soc. chim.* (3), t. II, p. 705 et 742; *C. R.*, t. CIX, p. 817.

26. Sur une nouvelle classe de dicétones (en collaboration avec M. Auger). — *C. R.*, t. CIX, p. 970.

1890

27. Combinaisons du chloral et de l'antipyrine (en collaboration avec M. Choay). — *Journal Pharm. et Chim.*, t. XXI (5), p. 539; *Bull. Soc. chim.* (3), t. III, p. 498.

28. Action du chlorure d'éthylmalonyle sur l'éthylbenzine en présence du chlorure d'aluminium (en collaboration avec M. Auger). — *Bull. Soc. chim.* (3), t. III, p. 161; *C. R.*, t. CX, p. 194.

29. Constitution de la diéthylbenzine (en collaboration avec M. Auger). — *Bull. Soc. chim.* (3), t. III, p. 224.

30. Isomère du chloralimide (en collaboration avec M. Choay). — *Bull. Soc. chim.* (3), t. III, p. 675; *C. R.*, t. CX, p. 1270.

31. Transformation de l'isochloralimide en son isomère (en collaboration avec M. Choay). — *Bull. Soc. chim.* (3), t. IV, p. 101.

32. Sur le produit odorant signalé par M. Ferreira da Silva pour caractériser la cocaïne. — *Bull. Soc. chim.* (3), t. IV, p. 690; *Journal de Pharm. et de Chim.* (5), t. XXXII, p. 539.

1891

33. Action du brome sur le chloralimide; étude du composé fondant à 146-147 degrés (en collaboration avec M. Choay). — *Bull. Soc. chim.* (3), t. V, p. 50.

34. Action de la chaleur sur un mélange de paraldéhyde et de formiamide, formation de l'α-méthyléthylpyridine. — *Bull. Soc. chim.* (3), t. V, p. 370.

35. Altération spontanée du chloral-ammoniaque, formation du chloraldiformiamide; étude de ce corps (en collaboration avec M. Choay). — *Bull. Soc. chim.* (3), t. V, p. 370.

36. Action du brome sur le chloralimide; étude du composé fusible à 106-107 degrés (en collaboration avec M. Choay). — *Bull. Soc. chim.* (3), t. V, p. 210.

37. Constitution de l'aldéhyde caprylique. — *Bull. Soc. chim.* (3), t. VI, p. 131.

38. Action du chlorure d'éthylmalonyle sur les carbures aromatiques en présence du chlorure d'aluminium (en collaboration avec M. Auger). — *Bull. Soc. chim.* (3), t. VI, p. 129 et 210.

39. Obtention d'acides β-cétoniques de la série aromatique (en collaboration avec M. Auger). — *Bull. Soc. chim.* (3), t. VI, p. 211.

40. Sur un des prétendus isomères du chloralimide (en collaboration avec M. Choay). — *Bull. Soc. chim.* (3), t. V, p. 50.

1892

41. Sur les produits de l'action du chlorure de malonyle et de ses homologues sur les hydrocarbures benzéniques, en présence du chlorure d'aluminium (en collaboration avec M. Auger). — *Bull. Soc. chim.* (3), t. VII, p. 355 et 402.

42. Fixation des acides gras sur les carbures éthyléniques (en collaboration avec M. Desgrez). — *Bull. Soc. chim.* (3), t. VII, p. 241 ; *C. R.*, t. CXIV, p. 676.

43. Action de l'acide acétique en tubes scellés à 280 degrés sur les carbures acétyléniques vrais et substitués (en collaboration avec M. Desgrez). — *Bull. Soc. chim.* (3), t. VII, p. 354 ; *C. R.*, t. CXIV, p. 1074.

44. Sur la formation de dérivés organiques, dans lesquels le soufre se comporte comme élément quadrivalent (en collaboration avec M. Desgrez). — *Bull. Soc. chim.* (3), t. VII, p. 401.

45. Composition de l'extrait de suie de bois, désigné sous le nom d'asboline (en collaboration avec M. Desvignes). — *Bull. Soc. chim.* (3), t. VII, p. 465; *C. R.*, t. CXIV, p. 1541.

1893

46. Observations relatives aux recherches de M. Freundler sur le pouvoir rotatoire des éthers tartriques. — *Bull. Soc. chim.* (3), t. IX, p. 643.

47. Sur quelques β-dicétones symétriques de la série aromatique (en collaboration avec M. V. Auger). — *Bull. Soc. chim.* (3), t. IX, p. 562 et 696.

48. Sur le gaïacol (en collaboration avec M. E. Choay). — *Bull. Soc. chim.* (3), t. IX, p. 98 et 142.

49. Analyse des créosotes officinales (en collaboration avec

M. E. Choay). — *Bull. Soc. chim.* (3), t. IX, p. 147; *C. R.*, t. CXVI, p. 197.

50. Étude des diphénols et des éthers de ces derniers contenus dans la créosote officinale (en collaboration avec M. Choay). — *Bull. Soc. chim.* (3), t. IX, p. 611.

51. Sur les monophénols de la créosote (en collaboration avec M. E. Choay). — *Bull. Soc. chim.* (3), t. IX, p. 644.

52. Sur l'asboline (pyrocatéchine et homopyrocatéchine) (en collaboration avec M. Desvignes). — *Bull. Soc. chim.* (3), t. IX, p. 124.

1894

53. Sur la constitution de l'homocréosol. — *Bull. Soc. chim.* (3), t. XI, p. 467.

54. Distinction entre la molécule cristalline et la molécule chimique. — *Bull. Soc. chim.* (3), t. XI, p. 820.

55. Étude de l'acide et du nitrile campholénique. — *Bull. Soc. chim.*, t. XI, p. 1107.

56. Sur les éthylphénols (en collaboration avec M. Choay). — *Bull. Soc. chim.* (3), t. XI, p. 195 et 206; *C. R.*, t. CXVIII, p. 422.

57. Point de fusion et d'ébullition de quelques phénols et de leurs éthers benzoïques (en collaboration avec M. Choay). — *Bull. Soc. chim.* (3), t. XI, p. 467 et 602; *C. R.*, t. CXVIII, p. 1211.

58. Préparation et propriétés du gaïacol cristallisé (en collaboration avec M. Choay). — *Bull. Soc. chim.* (3), t. XI, p. 530.

59. Recherche qualitative des phénols contenus dans la créosote officinale. Créosote de hêtre et créosote de chêne (en collaboration avec M. Choay). — *Bull. Soc. chim.* (3), t. XI, p. 698; *C. R.*, t. CXVIII, p. 1339.

60. Composition quantitative des créosotes de bois de hêtre et de bois de chêne (en collaboration avec M. Choay). — *Bull. Soc. chim.* (3), t. XI, p. 532 et 939; *C. R.*, t. CXIX, p. 166.

1895

61. Sur les acides campholéniques et les campholénamides. — *C. R.*, t. CXIX, p. 799.

62. Sur les campholènes et sur la constitution du camphre. — *C. R.*, t. CXIX, p. 858.

63. Amides et acides campholéniques. — *C. R.*, t. CXX, p. 927; *Bull. Soc. chim.* (3), t. XIII, p. 518.

64. Sur les dérivés campholéniques. — *C. R.*, t. CXX, p. 1167; *Bull. Soc. chim.* (3), t. XIII, p. 625.

65. Oxydation de l'acide campholénique inactif. — *Bull. Soc. chim.* (3), t. XIII, p. 755 et 785; *C. R.*, t. CXXI, p. 213.

66. Dérivés campholéniques, campholénonitriles et campholénamides. — *Bull. Soc. chim.* (3), t. XIII, p. 834.

67. Acides campholéniques et campholènes. — *Bull. Soc. chim.* (3), t. XIII, p. 841.

68. Action de l'hypoazotide sur l'acide campholénique inactif (en collaboration avec M. E. Blaise). — *Bull. Soc. chim.* (3), t. XIII, p. 753 et 786; *C. R.*, t. CXXI, p. 256.

69. Constitution des acides produits dans l'oxydation de l'acide campholénique inactif. — *C. R.*, t. CXVI, p. 465.

1896

70. Action de l'hypoazotide sur l'acide campholénique (en collaboration avec M. E. Blaise). — *Bull. Soc. chim.* (3), t. XV, p. 25.

71. Oxydation de l'isocampholène. — *Bull. Soc. chim.* (3), t. XV, p. 469.

72. Oxydation de l'acide campholénique par le brome (en collaboration avec M. Guerbet). — *Bull. Soc. chim.* (3), t. XV, p. 884; *C. R.*, t. CXXII, p. 1493.

1897

73. Sur une série de nouvelles cétones cycliques. — *C. R.*, t, CXXV, p. 1036.

74. Isomérie de la tropine et de la pseudotropine. — *Bull. Soc. chim.* (3), t. XVII, p. 435.

75. Essai du chloroforme (en collaboration avec M. François). — *Journal de Pharm. et de Chim.* (6), t. V, p. 417.

76. Sur une nouvelle cétone cyclique, la cyclométhylhexénone. — *C. R.*, t. CXXVI.

1898

77. Cétones extraites des huiles lourdes de bois privées d'acide acétique et de créosote. — *Bull. Soc. chim.* (3), t. XIX, p. 51.

78. Sur la matière grasse de la semoule de blé. — *Bull. Soc. chim.* (3), t. XIX, p. 994.

79. Sur les formes tautomères de l'éther acétylacétique. — *Bull. Soc. chim.* (3), t. XIX, p. 994.

TITRES

BACHELIER ÈS SCIENCES
(avril 1883)

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES
(juillet 1884)

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES
(avril 1888)

PREMIER INTERNE EN PHARMACIE DES HOPITAUX DE PARIS
(avril 1881)

MÉDAILLES D'ARGENT
(avril 1882 et avril 1884)

MÉDAILLE D'OR ET MÉDAILLE DE BRONZE
(avril 1885)

PHARMACIEN DES HOPITAUX
(concours mai 1886)

PHARMACIEN DE 1re CLASSE
(décembre 1886)

DIRECTEUR INTÉRIMAIRE DE LA PHARMACIE CENTRALE DES HOPITAUX

PROFESSEUR AGRÉGÉ
A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS
(concours 4 novembre 1889)

LAURÉAT DE L'INSTITUT
(prix Jecker, 1891)
(prix Parkin, 1894)

SECRÉTAIRE GÉNÉRAL DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS
(1893)

OFFICIER D'ACADÉMIE

MEMBRE DU COMITÉ INTERNATIONAL DE LA NOUVELLE NOMENCLATURE

CHARGÉ, PAR LE MINISTÈRE DU COMMERCE, D'UNE MISSION EN ROUMANIE
POUR ÉTUDIER LES GISEMENTS ET LES QUALITÉS DU PÉTROLE

MEMBRE DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE

MEMBRE DE LA SOCIÉTÉ DE THÉRAPEUTIQUE

SECRÉTAIRE GÉNÉRAL DU COMITÉ POUR ÉLEVER UN MONUMENT A PELLETIER ET CAVENTOU

MAITRE DE CONFÉRENCES DE CHIMIE ORGANIQUE A LA FACULTÉ DES SCIENCES

MEMBRE DU COMITÉ D'ORGANISATION DES CONGRÈS POUR L'EXPOSITION DE 1900

SERVICES RENDUS A L'INSTRUCTION

PROFESSEUR DE CHIMIE
A L'UNION FRANÇAISE DE LA JEUNESSE
(1882, 1883, 1884, 1885, 1886, 1888)

MÉDAILLE DE BRONZE
(1883)

MÉDAILLE D'ARGENT
(1888)

COURS LIBRE DE CHIMIE ORGANIQUE

professé à l'École supérieure de pharmacie de Paris
pendant les années 1890, 1891, 1892, 1893, 1894, 1895, 1896 et 1897

Paris. — L. Maretheux, imprimeur, 1, rue Cassette. — 15881